

TREBALL FI DE GRAU

**Grau en Enginyeria Mecànica**

# **IMPRESSIÓ 3D MULTICAPES CERÀMIQUES AMB BASE ZIRCÒNIA**



**Memòria i Annexos**

<b>Autor:</b>	Núria Cayuela Ràfols
<b>Director:</b>	Gemma Fargas Ribas
<b>Co-Director:</b>	Joan Josep Roa Rovira
<b>Convocatòria:</b>	Juny 2018



## Resum

La impressió 3D està canviant la forma en la que es fabriquen les coses. Els inicis d'aquesta tècnica daten dels anys vuitanta, però no va ser fins als voltants de l'any dos mil que aquesta tècnica va començar a expandir-se. Un dels sectors que més l'està investigant és el de la biomedicina ja que presenta grans aplicacions en aquest camp. És aquí on apareix la combinació de materials ceràmics i impressió 3D, concretament en la investigació de l'ús de diferents materials ceràmics amb base zircònia per a la fabricació d'implants dentals, utilitzant la tècnica d'impressió 3D de modelat per deposició de material.

Durant el desenvolupament d'aquest projecte s'ha treballat amb dos materials base diferents, zircònia estabilitzada amb un 3% molar d'ítria (3Y-TZP) i zircònia estabilitzada amb una 12% molar de cèria (12Ce-TZP). Ambdós materials, quan se'ls aplica la tècnica de conformat tradicional, presenten molt bones propietats mecàniques i estructurals, és per això que l'objectiu d'aquest projecte serà analitzar aquestes característiques quan la tècnica utilitzada és el modelat per deposició de material. Per fer-ho s'imprimiran diverses mostres cúbiques amb diferents composicions i dissenys de materials 3Y-TZP i 12Ce-TZP. Aquestes mostres seran sotmeses a un tractament de sinteritzat, i es poliran per a determinar-ne finalment, la porositat, la duresa *Vickers* i la tenacitat de fractura.

D'aquest projecte s'han pogut treure, d'entre altres, tres conclusions principals:

- A partir del 75% de càrrega ceràmica, les pastes preparades amb P25/75 de 12Ce-TZP no són aptes per a la impressió.
- El diferent grau de pèrdua d'humitat de les mostres multicapa de 3Y-TZP i 12Ce-TZP crea defectes en la mostra.
- S'han obtingut amb mostres amb tenacitats de fractura d'entre 4 i 7,8 MPa·m<sup>0.5</sup> i valors de duresa màxima de 12,2 GPa.

## Resumen

La impresión 3D está cambiando la forma en la que se fabrican las cosas. Los inicios de esta técnica datan de los años ochenta, pero no fue hasta alrededores del año dos mil que esta técnica comenzó a expandirse. Uno de los sectores que más la está investigando es el de la biomedicina ya que presenta grandes aplicaciones en este campo. Es aquí donde aparece la combinación de los materiales cerámicos y la impresión 3D, concretamente en la investigación del uso de diferentes materiales cerámicos con base zirconio para la fabricación de implantes dentales, utilizando la técnica de impresión 3D de modelado por deposición de material.

Durante el desarrollo de este proyecto se ha trabajado con dos materiales base diferentes, zirconia estabilizada con un 3% molar de itria (3Y-TZP) y zirconia estabilizada con una 12% molar de ceria (12Ce-TZP). Ambos materiales, cuando se les aplica la técnica de conformado tradicional, presentan muy buenas propiedades mecánicas y estructurales, es por ello que el objetivo de este proyecto será analizar estas características cuando la técnica utilizada es el modelado por deposición de material. Para ello se imprimirán varias muestras cúbicas con diferentes composiciones y diseños de materiales 3Y-TZP y 12Ce-TZP. Estas muestras serán sometidas a un tratamiento de sinterizado, y se pulirán para determinar finalmente, la porosidad, la dureza Vickers y la tenacidad de fractura.

De este proyecto se han podido sacar, de entre otras, tres conclusiones principales:

- A partir del 75% de carga cerámica, las pastas preparadas con P25 / 75 de 12Ce-TZP no son aptas para la impresión.
- El diferente grado de pérdida de humedad de las muestras multicapa de 3Y-TZP y 12Ce-TZP crea defectos en la muestra.
- Se han obtenido con muestras con tenacidades de fractura de entre 4 y 7,8 MPa · m<sup>0,5</sup> y valores de dureza máxima de 12,2 GPa.

## Abstract

3D printing is changing the way things are made. The beginnings of this technique dates back to the eighties, but it was not until around the year two thousand that this technique began to expand. One of the sectors that is investigating it the most is biomedicine since it has great applications in this field. It is here where the combination of ceramic materials and 3D printing appears, specifically in the investigation of the use of different zirconia based ceramic materials with for the manufacture of dental implants using the 3D printing technique of fused deposition modelling.

During the development of this project, studies with two different base materials have been made, zirconia stabilized with 3% molar of yttria (3Y-TZP) and zirconia stabilized with 12% molar of cerium (12Ce-TZP). Both materials, when applied to the traditional forming technique, present very good mechanical and structural properties, that is why the objective of this project is to analyze these characteristics when the used technique fused deposition modelling. To do so, several cubic samples with different compositions and of 3Y-TZP and 12Ce-TZP materials will be printed. These samples will pass through a sintering and polishing process in order to determine the porosity, Vickers hardness and the tenacity of fracture.

Three main conclusions have been drawn from this project, amongst others:

- Ceramic pastes prepared with P25 / 75 and 12Ce-TZP , with 75% of ceramic load or more, are not suitable for printing.
- The different degree of moisture loss of the 3Y-TZP and 12Ce-TZP multilayer samples creates defects in the sample.
- Fracture toughness values of the printed samples are between 4 and 7.8 MPa · m<sup>0.5</sup> and the maximum value of hardness obtained is 12.2 GPa.

## Agraïments

En primer lloc m'agradaria donar les gràcies a la tutora Gemma Fargas Ribas el donar-me la oportunitat de realitzar aquest treball final de grau, ha estat un plaer poder tornar a apreciar el món de la Enginyeria dels Materials. Moltes gràcies per guiar-me i donar-me suport i comprensió en tot moment.

D'altra banda, al tutor Joan Josep Roa, donar-li les gràcies per estar disponible a totes hores per qualsevol consulta i per les hores que també ha invertit en aquest projecte.

Finalment agrair als companys i als tècnics de laboratori l'ajuda desinteressada que han estat sempre disposats a donar-me.

# Índex

<b>RESUM</b>	<b>I</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>II</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>III</b>
<b>AGRAÏMENTS</b>	<b>IV</b>
<b>1. INTRODUCCIÓ</b>	<b>2</b>
1.1. Materials ceràmics de base zircònia.....	2
1.1.1. Característiques generals .....	2
1.1.2. Microestructura.....	3
1.1.3. Característiques mecàniques .....	5
1.1.4. Característiques biològiques .....	6
1.1.5. Aplicacions.....	7
1.2. Tècniques de conformat dels materials ceràmics.....	8
1.2.1. Compactació isostàtica en fred (CIP).....	8
1.2.2. Impressió 3D.....	9
1.3. Estat de l'art .....	10
<b>2. OBJECTIUS</b>	<b>12</b>
<b>3. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL</b>	<b>14</b>
3.1. Materials .....	14
3.1.1. 3Y-TZP .....	14
3.1.2. 12Ce-TZP .....	15
3.1.3. Plurònic F-127 .....	15
3.2. Pastes ceràmiques .....	15
3.2.1. Elaboració de l'hidrogel.....	15
3.2.2. Elaboració de la pasta ceràmica.....	16
3.3. Impressió 3D .....	17
3.3.1. Disseny de la peça .....	18
3.3.2. Generació del codi.....	20
3.3.3. Procés d'impressió.....	25
3.4. Preparació de les mostres.....	26
3.4.1. Sinteritzat.....	26
3.4.2. Recobriment per immersió .....	27

3.4.3.	Polit .....	28
3.5.	Caracterització de les mostres .....	30
3.5.1.	Densitat .....	30
3.5.2.	Porositat .....	32
3.6.	Propietats mecàniques .....	34
3.6.1.	Duresa Vickers (HV).....	34
3.6.2.	Tenacitat de fractura ( $K_{IC}$ ).....	35
<b>4.</b>	<b>RESULTATS I DEBAT .....</b>	<b>37</b>
4.1.	Materials .....	38
4.1.1.	Preparació de les pastes ceràmiques .....	38
4.2.	Impressió 3D .....	40
4.3.	Preparació de les mostres .....	42
4.3.1.	Sinteritzat .....	42
4.3.2.	Recobriments per immersió.....	44
4.3.3.	Polit .....	46
4.4.	Caracterització de les mostres .....	46
4.4.1.	Densitat .....	46
4.4.2.	Porositat .....	48
4.5.	Propietats mecàniques .....	53
4.5.1.	Duresa .....	53
4.5.2.	Tenacitat de fractura.....	55
<b>5.</b>	<b>ANÀLISI DE L'IMPACTE AMBIENTAL .....</b>	<b>60</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONS .....</b>	<b>62</b>
<b>7.</b>	<b>ANÀLISI ECONÒMIC .....</b>	<b>65</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>68</b>
	<b>ANNEX A. FITXA TÈCNICA DEL CEZ-12-1 .....</b>	<b>71</b>
	<b>ANNEX B. CÀLCUL DE LES DENSITATS TEÒRIQUES I RELATIVES DE LES MOSTRES DEL GRUP III. ....</b>	<b>72</b>
	<b>ANNEX C. CÀLCUL DE LA TENACITAT DE FRACTURA DE LES MOSTRES DEL GRUP III. ....</b>	<b>73</b>





# 1. Introducció

El desenvolupament d'aquest treball gira en torn als materials ceràmics de base zircònia, es per això que en aquest apartat es fa una introducció a aquests materials. Per fer-ho s'ha decidit dividir-la en tres subapartats. En el primer es fa una descripció de les característiques generals i específiques que tenen aquests materials, així com la microestructura que presenten i les aplicacions que poden tenir.

En la segona part es mostren dues tècniques de conformat de material molt utilitzades en la actualitat que són la compactació isostàtica en fred i la tècnica d'impressió 3D. Finalment es farà un anàlisi per saber en quin punt d'estudi es troba la impressió 3D amb materials ceràmics de base zircònia.

## 1.1. Materials ceràmics de base zircònia

### 1.1.1. Característiques generals

Els materials ceràmics avançats són aquells materials inorgànics i no metàl·lics que presenten bona resistència mecànica, duresa, i tenacitat de fractura, així com un bon aïllament elèctric, estabilitat química i una temperatura de fusió elevada. L'objecte d'estudi d'aquest treball es centra en el material ceràmic diòxid de zircònia, altrament conegut com zircònia, que forma part d'aquest grup de materials ceràmics avançats. Quan es combina amb altres òxids, aquest material pot ser utilitzat per una gran varietat d'aplicacions industrials. No obstant, aquest material presenta un inconvenient i és que presenta transformació martensítica, és a dir, aquest material presenta canvi de fase tetragonal a monoclinica a temperatura ambient. És per això que és comú trobar la zircònia combinada amb òxids estabilitzants que permeten mantenir-ne l'estructura tetragonal a temperatura ambient [1].

Aquest tipus de materials ceràmics ofereixen un gran potencial en aplicacions biomèdiques ja que aporten una estètica excel·lent i a l'hora són bio-compatibles i estables a llarg termini. En les darreres dècades, la zircònia ha estat un material de gran interès ja que és el material més resistent disponible per a aplicacions odontològiques. Concretament, quan la zircònia s'estabilitza amb òxid d'ítria presenta les millors propietats per a aquestes aplicacions [2].

El diòxid de zircònia, o altrament conegut com zircònia és un òxid cristal·lí de color blanc i no es pot trobar com un òxid pur a la naturalesa. Les principals fonts d'obtenció de la zircònia son el zirconi i la baddeleyita. La gran part del material utilitzat s'extreu d'alguna d'aquestes dues fonts. El zirconi és més abundant però menys pur de manera que requereix ser bastant processat per a obtenir la zircònia. D'altra banda, la baddeleyita conté nivells de zircònia que van des 96,5% al 98,5%, es per això que la baddeleyita es coneix com una font de zircònia d'extrema puresa. Aquesta zircònia extreta de la baddeleyita presenta una estructura monoclinica a temperatura ambient, tot i així, al pols pot ser processada a altes temperatures per a formar una estructura cúbica. El material resultant d'aquesta

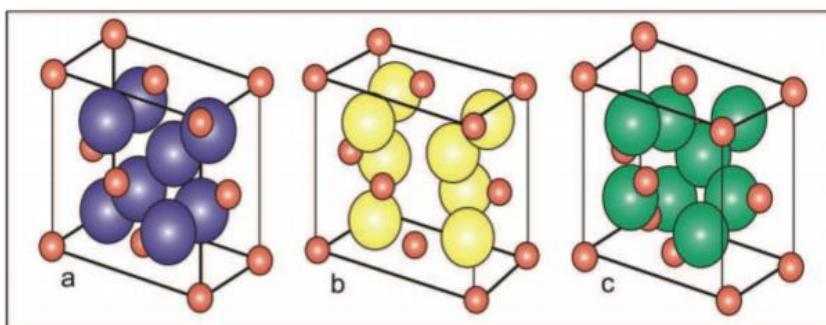
transformació és dur i translúcid. [3]

La zircònia es considera material tecnològic important ja que presenta una combinació de característiques excepcional entre les que destaquen la seva estabilitat química sota fricció, la duresa, el mòdul elàstic, la resistència al desgast, la conductivitat iònica, la resistència mecànica i la elevada tenacitat de fractura.

### 1.1.2. Microestructura

La organització espacial dels àtoms de la zircònia es caracteritzen per tenir diferents estructures cristal·logràfiques, és a dir, es tracta d'un material polimòrfic. Això vol dir que la seva estructura varia depenent de la temperatura a la que es trobi. La zircònia pura presenta a temperatura ambient fase monocínica, que es estable fins als 1170°C. Entre aquesta temperatura i per sobre dels 2730°C es forma zircònia tetragonal mentre que la fase cúbica la trobem per sobre dels 2370°C. Degut al polimorfisme, la zircònia pura no es pot utilitzar a elevades temperatures degut a que aquestes provoquen un elevat canvi de volum, d'entre un tres i un cinc per cent, i provoca que la superació dels seus límits elàstics i de fractura, resultant en l'aparició d'esquerdes i impureses. [4] La zircònia es pot trobar en tres fases que s'explicaran a continuació [5]:

- Fase cúbica: Aquesta fase pot representar com un enreixat de cubs amb vuit ions d'oxigen envoltats per una disposició cubica de cations, coneguts com a fluorita, és a dir, els àtoms d'oxigen ocupen els intersticis d'una disposició cúbica centrada a les cares. Aquesta fase és estable a temperatures des de 2370° fins a 2680°, que es la seva temperatura de fusió. Per aquest tipus de d'estructura la densitat està al voltant de 6,09g/cm<sup>3</sup>.
- Fase tetragonal: en aquesta fase l'estructura de la zircònia té la forma d'un prisma recte amb laterals rectangulars. La fase tetragonal és estable a temperatures d'entre 1150°C i 2370°C. En aquest cas ens trobem una estructura cubica centrada en el cos i el valor de la densitat està al voltant de 6,10 g/cm<sup>3</sup>.
- Fase monocínica: aquesta es la fase que trobem en la zircònia en estat natural, quan encara no s'ha extret de la baddeleyita. Per sota de 850°C la estructura que trobem és monocínica i la seva densitat es de 5,83 g/cm<sup>3</sup>. [6]



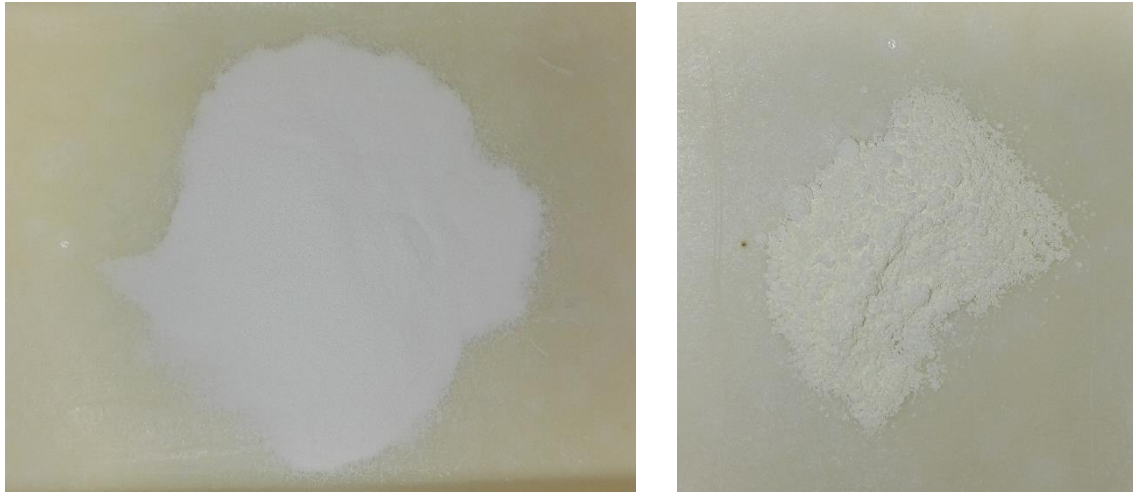
Il·lustració 1. Estructura cristal·lina de zircònia monoclínic (a), tetragonal (b) i cúbica (c). Font: [7]

Així doncs l'estat natural de la zircònia és la fase monoclínic, però aquesta estructura presenta propietats mecàniques inferiors a les de la fase tetragonal. Al 1975 es va descobrir que la fase tetragonal es podia retenir a temperatura ambient amb la adició d'òxids estabilitzants. La estabilitat de la fase tetragonal s'aconsegueix mitjançant la adició d'elements dopants com CaO, MgO i  $Y_2O_3$ . El paper que juguen aquests òxids és la creació de vacants dins l'estructura cristal·lina les quals mantenen l'equilibri entre càrregues positives i negatives substituint els cations de  $Zr^{4+}$  per els cations dels òxids.

Els materials ceràmics de zircònia són coneguts comunament per les seves sigles en anglès TZP ( $ZrO_2$  *Toughened Ceramics*). D'aquesta família, els sistemes més estudiats es classifiquen en tres categories [8]:

1. TZP (*Tetragonal Zirconia Polycrystals*): està composta per fase tetragonal casi al cent per cent amb una mida de gra d'entre els 0,2 i 1 micròmetres. Generalment s'estabilitza amb òxids d'íttria i cèria. Per anomenar-los s'utilitzen els prefixos "Y" i "Ce" respectivament, i un nombre que representa la concentració d'aquest òxid en percentatge molar. Per exemple, el material ceràmic amb el que s'ha treballat en aquest projecte ha estat la pols de zircònia 3Y-TZP (Il·lustració 2. A l'esquerra pols de 3Y-TZP, a la dreta pols de 12Ce-TZP), que representa una zircònia tetragonal policristal·lina estabilitzada amb un 3% molar d' $Y_2O_3$ . I també s'ha treballat amb material ceràmic 12Ce-TZP que és zircònia tetragonal policristal·lina estabilitzada amb un 12% molar de  $CeO_2$ .

Les temperatures de sinterització d'aquest grup estan entorn als 1400° i 1500°C i es caracteritza per tenir valors de tenacitat alts que poden suportar tensions de fractura fins als 700 MPa. Aquest tipus de materials presenten una gran duresa, baixa porositat i alta densitat.



Il·lustració 2. A l'esquerra pols de 3Y-TZP, a la dreta pols de 12Ce-TZP.

2. **PSZ (*Partially Stabilized Zirconia*)**: La zircònia parcialment estabilitzada està formada per grans de fase cúbica relativament grans amb precipitats de fase tetragonal al seu interior. També pot estar formada de petits grans de zircònia tetragonal metaestable. Aquesta s'obté a partir de l'addició d'altres concentracions d'òxids estabilitzants, que generalment són magnèsia o calci, i la sinterització a alta temperatura ( $\sim 1600^{\circ}\text{C}$ ). Aquest tipus de material presenta una alta tenacitat de fractura però una resistència significativament menor comparada amb Y-TZP.
3. **DZC (*Dispersed Zirconia Ceramics*)**: són materials compostos per una dispersió de zircònia tetragonal en una matriu ceràmica on les propietats mecàniques, especialment la tenacitat de fractura, dependran molt de la transformabilitat de la zircònia dispersada.

### 1.1.3. Característiques mecàniques

Els materials ceràmics són resistent a la oxidació i al deteriorament a altes temperatures. A més presenten elevats valors de duresa fet que els fa més fràgils. Tal i com s'ha comentat anteriorment, les propietats mecàniques varien en funció de la disposició de la xarxa cristal·lina. Així doncs, la fase tetragonal és la que presenta millors propietats, i concretament ens interessa l'anàlisi de les propietats mecàniques de la zircònia Y-TZP i la Ce-TZP. Mentre que la estabilització amb ítria presenta dureses més elevades, 13.5 GPa respecte 9 GPa en el cas de la cèria, en canvi la situació contrària es dona en quan es parla de mòdul de Young i tenacitat de fractura. En tots dos casos la zircònia Ce-TZP presenta valors més elevats. Concretament, el mòdul de Young de Y-TZP és de 205 GPa mentre que el de la Ce-TZP és de 215 MPa. I si parlem de tenacitat de fractura, els valors obtinguts són de  $9,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$  per a la Y-TZP respecte un valor entre 15 i 20  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ . [8] A continuació s'explicaran quines són les característiques mecàniques a tenir en compte dels materials ceràmics amb base zircònia.

- Tenacitat de fractura: Una de les propietats mecàniques més estudiades dels materials ceràmics és la tenacitat de fractura. Aquesta es defineix com el nivell d'estrès crític al que un defecte comença a créixer. Aquesta propietat ens indica la facilitat del material a resistir ràpides propagacions d'esquerdes i fractures catastròfiques.

Un dels mecanismes que s'utilitzen per a augmentar la tenacitat de fractura és la transformació martensítica. Aquesta, degut a la tensió a la punta de la esquerra, aporta un increment en la tenacitat de fractura perquè aquesta tensió activa la transformació de fase tetragonal a monoclina i es generen unes tensions de compressió que s'oposen a la propagació de la esquerra. Si aquesta tenacitat arriba al seu punt crític, el material es trenca en ruptura fràgil.

Per a que es produeixi aquest augment de la tenacitat de fractura, és necessari que el material tingui una fase metastable que es pugui transformar en una fase estable sota l'efecte de les tensions produïdes a la punta de l'esquerra i que aquesta no tingui una tenacitat per sota de la associada a la fase metastable. També és necessari que es produeixi un canvi de forma i de volum i que la transformació es produeixi de manera instantània. [9]

- Resistència a la flexió: És una propietat mecànica important que rau en la predicció del comportament fràgil dels materials. Es pot definir com a la força requerida per causar fractura i es veu altament afectada per la mida de les impureses i defectes de superfície. Les micro fissures i defectes que inevitablement creixen quan es fan tractaments tèrmics i processos mecànics, poden afectar significativament als valors de la resistència.
- Creixement subcrític de fissures (SCG): Consisteix en la propagació lenta de fissures. És un dels principals causants de mal a les ceràmiques i generalment és una funció del temps. La quantitat de SCG es pot veure afectada per diferents factors. La forma i mida dels defectes al material afecten al factor de tensions. En els materials ceràmics les càrregues cícliques i la presència d'aigua acceleren la propagació d'esquerdes.

#### 1.1.4. Característiques biològiques

Ja que una de les principals aplicacions de la zircònia és la fabricació d'implants dentals, és important tenir en compte les característiques biològiques d'aquest material. Així doncs aquestes característiques han estat objecte de diversos estudis al llarg dels anys i se'n comentarà els resultats d'aquests.

- Biocompatibilitat: Estudis in vitro han confirmat una alta biocompatibilitat de la zircònia especialment quan aquesta ha estat purificada dels seus continguts radioactius. [10] Generalment les ceràmiques són materials inerts que no presenten reaccions associades. Tot i així, les partícules de la degradació de la zircònia a baixes temperatures o les associades al procés de manufactura poden provocar una reacció inflammatòria localitzada. [11]

- Grau de toxicitat: Estudis realitzats in vitro han mostrat que la zircònia te una toxicitat més baixa que e l'òxid de titani i similar a la de l'alúmina, tot i així no s'han observat alteracions en les cèl·lules de la sang.
- Radioactivitat: La zircònia sovint va acompanyada d'elements radioactius difícils de separar i a un elevat cost de separació. Radiacions alfa i gamma han estat relacionades amb la zircònia. S'han observat radiacions alfa en la fabricació d'implants quirúrgics. Aquestes radiacions són dolentes degut a que destrueixen els teixits tous. D'altra banda, els nivells de radiació gamma en la zircònia és molt baix i per tant no ha de suposar un perill. [12]

### 1.1.5. Aplicacions

L'ús creixent dels materials ceràmics en aplicacions cada cop més avançades ha resultat en una alta demanda de la millora de les propietats mecàniques i la fiabilitat d'aquestes. En les últimes dècades que aquestes millores es poden aconseguir parant especial atenció no només a la composició química si no també en el procés de fabricació. Les propietats d'una ceràmica policristal·lina es controlen a través de la microestructura, que depèn del mètode de processat que s'hagi utilitzat per fabricar el cos. Conseqüentment, la microestructura deguda al procés de fabricació és qui dicta la producció d'un objecte amb unes característiques o altres. [13]

Abans que es descobrís l'ús d'òxids estabilitzants per a la retenció de la fase tetragonal de la zircònia a temperatura ambient, l'ús d'aquesta estava restringit a aplicacions no estructurals, com per exemple refractàries, degut als problemes associats al canvi de fase que presenta durant el refredament [14].

Gràcies a les propietats que presenta la zircònia, s'han trobat diferents camps d'aplicació com poden ser la fabricació de sensors i cèl·lules de combustible, aplicacions en barreres tèrmiques, implants i aplicacions estructurals. D'entre els usos més freqüents destaca la fabricació de caps femorals i peces dentals com les que es poden veure a la Il·lustració 3, concretament es fabriquen corones i ponts ja que la zircònia compleix amb dues funcions essencials d'aquest tipus d'aplicacions, estètica i resistència mecànica. [15]



Il·lustració 3. Implants dentals de zircònia. Font: "Instituto Canario de Especialidades odontológicas".[16]

## 1.2. Tècniques de conformat dels materials ceràmics

### 1.2.1. Compactació isostàtica en fred (CIP)

La compactació isostàtica en fred és un mètode d'obtenció de materials ceràmics que fa ús de la pulvimetal·lúrgia que és un procés de fabricació que parteix de pols fines de material les quals es sotmeten a un procés de compactació per donar-los forma i després s'escalfen en una atmosfera controlada per a la obtenció de la peça final. L'objectiu principal és la obtenció d'un material homogeni lliure de defectes.

És una tècnica la qual té origen l'any 1913 quan va ser utilitzada per primer cop per a la compactació de metalls. Avui en dia es segueix utilitzant la compactació isostàtica en fred per compactar materials tant metàl·lics com ceràmics. Aquesta tècnica presenta avantatges com la obtenció de mostres finals amb altes densitats, baixes porositats i propietats mecàniques similars a les que s'obtenen a partir del mètode tradicional. L'eficiència del premsat depèn de la mida del gra d'aquest.

El funcionament de la tècnica es basa en l'aplicació d'altres pressions uniformes i en totes les direccions a la pols dipositada dins d'un motlle fet de material elastòmer que té una forma determinada en funció de la geometria que es vol obtenir. S'utilitza oli o aigua per a transmetre la pressió al motlle amb algun lubricant que protegeixi l'aparell davant de la corrosió. Les mostres obtingudes amb aquest mètode s'han de sotmetre a un sinteritzat després de realitzar-los la compactació.



### 1.2.2. Impressió 3D

La impressió 3D és una tecnologia tant recent com sembla. Les principals tècniques daten dels anys vuitanta. La primera màquina la va crear Chuck Hull, un enginyer dels Estats Units inventor de l'estereolitografia (SLA). Aquesta tècnica utilitza resines líquides foto-polimèriques que solidifiquen quan s'exposen a la llum ultraviolada. No obstant, va ser a partir del 2005 que la tecnologia de la impressió 3D es va començar a expandir. Poc a poc, aquesta tècnica ha anat passant de ser quelcom gairebé exclusiu de grans empreses que es dediquen a la fabricació de prototips a expandir-se a tot tipus de sectors i usuaris.

La impressió 3D no es refereix només a un tipus de fabricació o procés tecnològic, aquest terme engloba totes les tècniques de conformació de material a través del prototipat ràpid. Es refereix a qualsevol procés de fabricació que construeixi parts 3D a partir d'un fitxer CAD. Treballar amb impressió 3D aporta tres avantatges clau:

- 1- Temps d'elaboració més curts
- 2- Geometries infinites amb dissenys més complexes
- 3- Reducció dels costos de manufactura

Nombrosos estudis auguren un augment d'aquesta tècnica en el sector de l'automoció, aeroespacial, construcció i salut. [17] Les aplicacions d'aquesta tècnica abasten un gran camp ja que avui en dia es treballa amb diferents processos de fabricació 3D amb molts materials diferents.

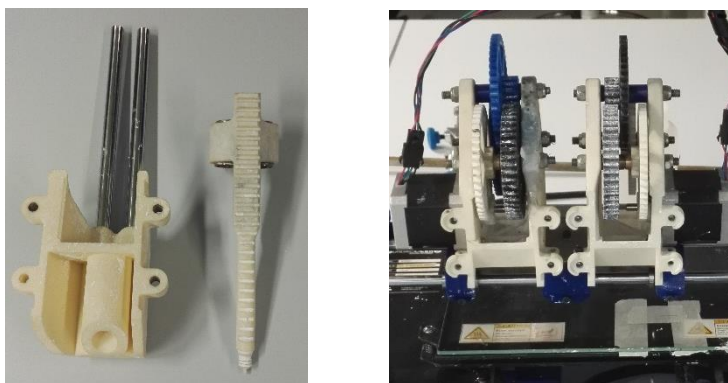
#### 1.2.2.1. Processos de prototipat ràpid

Com s'ha comentat a l'apartat anterior, el terme impressió 3D engloba totes les tècniques d'adició de material de les quals se'n parlarà a continuació.

La SLA fa servir com a material base un polímer líquid que es endureix amb la llum ultraviolada, de manera que una safata submergida en un recipient amb aquesta resina va baixant conforme un feix de llum ultraviolada va creant cada capa de l'objecte. Aquesta tècnica va marcar l'inici de la primera tecnologia d'impressió 3D i del format d'arxius STL que encara segueix vigent. La SLA-250 va ser la primera impressora 3D que va ser posada a la venda al públic, el 1988.

Aquell mateix any va aparèixer una nova tècnica el modelat per deposició de material (FDM), que consisteix en un capçal amb un injector pel qual passa un filament de plàstic, metall o, en el cas d'aquest projecte, material ceràmic, permetent dipositar capa a capa material a les posicions requerides per formar l'objecte.

La tercera tècnica més utilitzada és el sinteritzat per làser selectiu (SLS), que fa servir recipients farcits amb pols de metall, ceràmica, vidre o plàstic, pels quals després passa un làser d'alta intensitat, fonent punts concrets per anar formant un objecte capa a capa. A mode de curiositat, els capçals extrusors de la impressora 3D amb la que s'ha treballat per a la realització d'aquest projecte estan fabricats amb la tecnologia SLS tal i com es pot veure a la Il·lustració 4.A l'esquerra, detall del capçal de la impressora BCN3D+ imprès amb tecnologia SLS. A la dreta, suport on va col·locat el capçal de la imatge a l'esquerra, també imprès amb tecnologia SLS. [18]



*Il·lustració 4.A l'esquerra, detall del capçal de la impressora BCN3D+ imprès amb tecnologia SLS. A la dreta, suport on va col·locat el capçal de la imatge a l'esquerra, també imprès amb tecnologia SLS.*

### 1.3. Estat de l'art

Es poden trobar una gran quantitat d'articles i estudis sobre les característiques dels materials ceràmics de base zircònia no obstant, quan es relacionen els materials ceràmics de base zircònia amb la impressió 3D, aquest nombre es redueix molt considerablement. A través d'aquest apartat es vol fer un recull dels articles que s'han pogut relacionar amb l'objecte d'estudi d'aquest projecte que és la impressió 3D de materials ceràmics amb base zircònia.

L'autor R.Van Noort ja ho va constatar l'any 2012 en el seu article *"The future of dental devices is digital"* [9] on assegura que la fabricació d'implants dentals experimentarà una segona revolució quan les tècniques de conformat per capes aconseguixin produir pròtesis dentals d'alta qualitat i característiques.

L'article més recent que s'ha trobat data del gener d'aquest any i es tracta d'un estudi molt similar al que s'ha desenvolupat durant aquest projecte. Es titula "3D printing of ceramic components using a customized 3D ceramic Printer" i és un estudi realitzat per diversos autors de varies universitats internacionals en el qual es dissenya i construeix una impressora apte per a la impressió de materials ceràmics per després realitzar la impressió de mostres en forma de "C" de dos materials diferents un

dels quals és zircònia. Finalment en aquest article també es realitzen assajos de duresa a les mostres impreses. [19]

Un altre estudi molt recent i amb el mateix objecte d'estudi al d'aquest projecte es titula "3D-printing zirconia implants; a dream or a reality? An in-vitro study evaluating the dimensional accuracy, surface topography and mechanical properties of the printed zirconia implant and discs". La principal diferència d'aquest és que la impressió de la mostra es fa amb la tècnica de processament digital de llum o també conegut com a DLP per les seves sigles angleses (*Digital light processing*). Aquesta tècnica es basa en el mateix principi que la SLS mencionada a l'Apartat 1.2.2.1 amb la diferència que en aquest cas, en comptes d'utilitzar feixos de làser s'utilitza un projector digital per a crear una imatge per cada capa que es vol imprimir. [20]

També s'han trobat tres estudis consecutius realitzats pels mateixos autors que han treballat amb material ceràmic 3Y-TZP i impressió 3D. El més antic es titula "Development of high solid content aqueous 3Y-TZP suspensions for direct inkjet printing using a thermal inkjet Printer" i és de l'any 2008. En ell es realitzen impressions amb solucions aquoses d'un 24,2% en volum de contingut sòlid per fer un estudi de la tècnica utilitzada amb l'objectiu d'aconseguir mostres sense errors d'impressió. [21]

Dos anys més tard de la primera publicació, publiquen un estudi sota el títol "Mechanical characterisation of miniaturised direct inkjet printed 3Y-TZP specimens for microelectronic Applications". En el qual apliquen la tècnica d'impressió 3D per a imprimir mostres de diferents composicions i analitzar-ne la microestructura que presenten aquestes un cop impreses. [22] Finalment, un últim estudi analitza quins és el potencial de la tècnica d'impressió 3D per a la fabricació d'implants dentals. [23]

Com es pot observar, la tendència és treballar amb la tecnologia emergent de la impressió 3D ja que aquesta és molt versàtil i quan s'arribi a desenvolupar i dominar completament aportarà molts beneficis a la indústria.

## 2. Objectius

És sabut per tots que la impressió 3D està experimentant un auge com a tècnica de fabricació ja que amb ella aconseguir dissenyar i fabricar materials de manera i econòmica comparant-los amb el mètode tradicional d'obtenció. Al ser una tècnica en desenvolupament té moltes línies obertes d'investigació una de les quals es l'aplicació en la indústria biomèdica.

Per al desenvolupament d'aquest projecte es treballarà amb dos materials base, zircònia policristal·lina tetragonal estabilitzada amb un 3% molar d'ítria (3Y-TZP) i també estabilitzada amb un 12% molar de cèria (12Ce-TZP). Tots dos materials s'han investigat molt durant els últims anys per la seva aplicació en la fabricació d'implants dentals ja que són ceràmiques bio-compatibles que els aporten bones propietats mecàniques.

Un dels objectius d'aquest treball de final de grau és trobar quina composició del material 12Ce-TZP proporciona les condicions òptimes d'impressió 3D i aporta valors de densitat més elevats ja que no se'n té informació d'estudis previs.

Un cop trobada la composició idònia de 12Ce-TZP, es mirarà d'aconseguir imprimir mostres formades pels dos tipus de zircònia amb la tècnica d'impressió multicapa, que presentin bones característiques d'adhesió entre materials.

Finalment, també mitjançant la tècnica d'impressió 3D, obtenir mostres cúbiques de 3Y-TZP a les quals se'ls pugui fer un recobriment per immersió de 12Ce-TZP, utilitzant mètodes d'impressió diferents, per així determinar-ne les característiques del recobriment i fer un anàlisi de les propietats d'aquestes mostres.



### 3. Procediment experimental

Al llarg d'aquest apartat s'explicarà per ordre cronològic el procediment que s'ha seguit, per a assolir els objectius del projecte, que són el de crear mostres cúbiques amb la tècnica de la impressió 3D, caracteritzar aquestes mostres i analitzar-ne propietats mecàniques.

El primer pas és preparar les pastes ceràmiques que s'utilitzaran per a imprimir les mostres cúbiques. Seguidament, fer el disseny CAD de la geometria de les mostres i crear el codi que permetrà a la impressora interpretar el disseny i imprimir-lo. Un cop es tinguin les mostres impreses caldrà fer-los un tractament tèrmic de sinteritzat i polit que les dotarà de les característiques superficials necessàries per a poder determinar-ne la densitat, porositat, duresa i tenacitat de fractura.

#### 3.1. Materials

Els materials utilitzats per a la preparació de les pastes ceràmiques han estat tres: 3Y-TZP, 12Ce-TZP i Plurònic F-127. A continuació es presenten les característiques principals de cadascun dels materials.

##### 3.1.1. 3Y-TZP

Un dels materials ceràmics utilitzats per a la preparació de les mostres és zircònia estabilitzada amb un 3% molar d' $Y_2O_3$ . Concretament s'ha treballat amb la pols ceràmica de color blanc TZ-3YSB-E obtinguda del fabricant Tosoh. La lletra "S" indica que l'àrea de superfície és més petita fet que contribueix a la fluïdesa de la mescla en els diferents mètodes d'injecció, mentre que la lletra "E" millora el procés de sinteritzat [24].

Segons el fabricant, les propietats típiques que hauria de presentar un element fabricat i sinteritzat amb aquest material es presenten en la següent taula:

*Taula 1. Propietats típiques del material sinteritzat amb pols Tosoh TZ-3YSB-E [42].*

<b>Densitat (g/cm<sup>3</sup>)</b>	6,05
<b>Resistència a la flexió a tres punts(MPa)</b>	1200
<b>Duresa (HV10)</b>	1250

Es tracta d'un dels materials ceràmics amb base zircònia que ha trobat major camp d'aplicació degut a la seva alta resistència a la fractura (al voltant d'1GPa) i a la seva moderada tenacitat de fractura (4-5 Mpa·m<sup>0.5</sup>). [25,26]

### 3.1.2. 12Ce-TZP

L'altre material ceràmic utilitzat és zircònia estabilitzada amb un 12% molar de  $\text{CeO}_2$ . En aquest cas el material es presenta en forma de pols ceràmica de color groc i s'ha obtingut del fabricant Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo CO, en concret s'ha treballat amb la variant CEZ-12-1. La densitat que hauria de presentar l'element fabricat amb aquest material després de ser sinteritzat és de  $6,25\text{g/cm}^3$ , la fitxa del fabricant amb aquesta informació es pot veure a l'Annex A. Fitxa tècnica del CEZ-12-1.

### 3.1.3. Plurònic F-127

El Plurònic F-127 de la marca Sigma Aldrich, és el material que s'ha utilitzat com a agent gelificant i també es presenta amb forma de pols. Aquest polímer al barrejar-lo amb aigua formarà un hidrogel de viscositat inversa el qual s'utilitzarà per a poder crear les dues pastes ceràmiques que s'utilitzaran per a la fabricació de les mostres.

## 3.2. Pastes ceràmiques

Durant tot el procés experimental s'ha treballat amb diferents composicions de Plurònic F-127, 3Y-TZP i 12CE-TZP. A continuació es detallen els percentatges que s'han utilitzat per a la elaboració de cada mescla i el procediment per a preparar-les.

El procés d'elaboració de les pastes ceràmiques consta de dues fases ben diferenciades que són la elaboració de l'hidrogel i la elaboració de l'hidrogel ceràmic al qual anomenarem pasta ceràmica.

### 3.2.1. Elaboració de l'hidrogel

El primer pas per a obtenir la pasta ceràmica es preparar l'hidrogel que estarà format per Plurònic F-127 i aigua destil·lada. Els hidrogels amb els que s'ha treballat s'anomenaran i se n'indicarà el percentatge en pes a continuació:

- P20/80 = 20% Plurònic F-127 + 80% aigua destil·lada
- P25/75 = 25% Plurònic F-127 + 75% aigua destil·lada
- P30/70 = 30% Plurònic F-127 + 70% aigua destil·lada

El següent procediment explica els passos a seguir per a la preparació de cent grams de qualsevol dels hidrogels mencionats anteriorment. Com a exemple s'escollirà l'hidrogel P20/80.

1. En un recipient es posa el pes de Plurònic F-127 total de la mescla i se li afegeix la mateixa quantitat d'aigua destil·lada. En el cas de la preparació de P20/80 s'ha d'afegir en un recipient vint grams de Plurònic F.127 i vint grams d'aigua.

2. Per obtenir una mescla homogènia s'introdueix el recipient en el Speed Mixer DAC 150.1. durant cinc minuts a tres mil cinc-cents revolucions per minut. D'aquesta manera s'obtindrà una pasta en forma de gel transparent.
3. Un cop tret el recipient del Speed Mixer caldrà afegir l'aigua restant per a arribar als percentatges en pes desitjats. En el nostre cas, s'afegiran seixanta grams d'aigua destil·lada al recipient que conté el gel.  
Abans de realitzar el següent pas es recomana separar el gel de les parets del recipient amb una espàtula per així aconseguir una barreja més homogènia.
4. Es torna a col·locar el recipient al Speed Mixer a tres mil cinc-cents revolucions per minut però en aquest cas es deixarà dos minuts i mig. Si s'observa que el gel no es homogeni i encara es pot veure aigua separada de la barreja principal, s'ha de repetir aquest pas.
5. Finalment es deixa reposar el gel durant vint-i-quatre hores a la nevera per aconseguir reduir la viscositat d'aquest i poder preparar posteriorment la pasta ceràmica.

### 3.2.2. Elaboració de la pasta ceràmica

S'ha treballat amb dos tipus de pastes ceràmiques unes preparades amb 3Y-TZP i les altres amb 12CE-TZP. Abans d'explicar el procés d'elaboració de les pastes ceràmiques, a continuació s'indicarà el percentatge en pes i la nomenclatura que s'utilitzarà a partir d'ara:

- a) Pastes ceràmiques 3Y-TZP
  - 40% 3Y-TZP – P20/80
  - 45% 3Y-TZP – P20/80
  - 55% 3Y-TZP – P30/70
  - 75% 3Y-TZP – P25/75
- b) Pastes ceràmiques 12CE-TZP
  - 30% 12CE-TZP– P25/75
  - 40% 12CE-TZP– P20/80
  - 45% 12CE-TZP– P20/80
  - 55% 12CE-TZP– P30/70
  - 60% 12CE-TZP– P25/75
  - 65% 12CE-TZP– P25/75
  - 70% 12CE-TZP– P25/75
  - 75% 12CE-TZP– P25/75

Per a la elaboració de les pastes ceràmiques, el procediment a seguir és el mateix per als dos tipus de material (3Y-TZP i 12CE-TZP), només cal variar les quantitats d'hidrogel i material ceràmic. Així doncs,



s'explicarà el procés a seguir pas per pas per a preparar trenta grams de pasta ceràmica i es posarà com a exemple la pasta 75% 3Y-TZP – P25/75.

1. En un recipient s'afegeix la quantitat d'hidrogel total de la mescla. En el cas de la pasta 75% 3Y-TZP – P25/75 es necessita un vint-i-cinc per cent d'hidrogel, així doncs, com el pes total de la mescla es de trenta grams, n'haurem d'afegir set grams i mig al recipient.

Recordar durant aquest pas que la viscositat de l'hidrogel és inversa i per tant, al treure'l de la nevera, augmentarà la seva temperatura i es tornarà més viscos, dificultant així la seva manipulació. Per tant, es recomana realitzar el pesatge de manera ràpida.

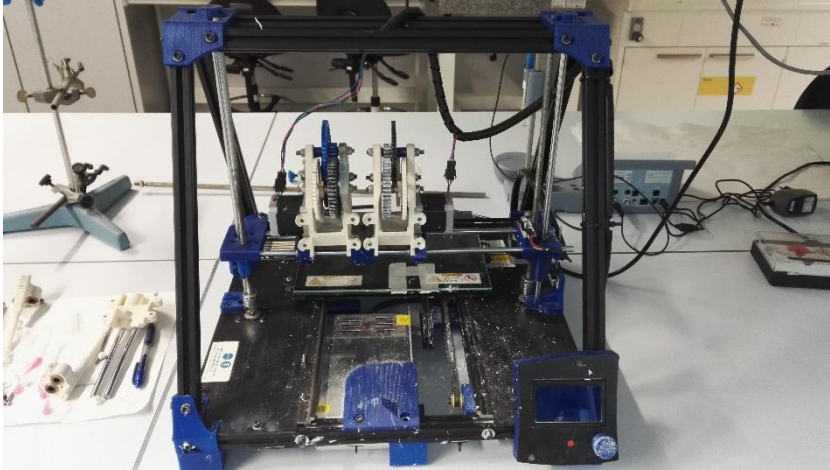
2. S'afegeix una tercera part del total del pes de material ceràmic al recipient amb l'hidrogel. Per a la pasta 3Y-TZP – P25/75, el pes total de material ceràmic que s'ha d'afegir és de vint-i-dos grams i mig. Així doncs afegirem al hidrogel un terç d'aquest pes total, és a dir, set grams i mig de 3Y-TZP.
3. Es col·loca el recipient al Speed Mixer durant un minut a mil cinc-cents revolucions per minut.
4. Un cop barrejat, afegirem un altre terç del pes total de 3Y-TZP, és a dir, es torna a afegir set grams i mig a la pasta i tornem a barrejar en les mateixes condicions del punt 3.
5. Es repeteix el procés fins a haver afegit el pes total de càrrega ceràmica al hidrogel.

D'aquesta manera s'obtindrà una pasta ceràmica més o menys viscosa en funció de l'hidrogel utilitzat i de la quantitat de pasta ceràmica que se li hagi afegit. Així doncs les pastes obtingudes ja estan preparades per a la seva utilització en la impressora.

### 3.3. Impressió 3D

Per a la elaboració d'aquest subapartat s'ha utilitzat la guia de l'usuari *P1503023 – UPC – BCN3D+ Dual Paste* [27].

La impressora amb la que s'han imprès les mostres ceràmiques és una *RepRap BCN3D+* (Il·lustració 5) amb capçal *Dual Paste* que permet la extrusió de pasta ceràmica, dissenyada i fabricada per la Fundació CIM (UPC). Aquesta impressora utilitza la tecnologia d'impressió FDM (*Fused Deposition Modeling*) que consisteix en la extrusió i superposició de capes de material ceràmic. Està formada per dos capçals que es poden moure en l'eix x i l'eix z i una plataforma que es mou en l'eix y. Els capçals porten incorporats una sèrie d'engrenatges que són els encarregats de transformar el moviment rotatori d'un petit motor en una força lineal que empeny un èmbol i permet l'extrusió del material ceràmic.



Il·lustració 5. Impressora RepRap BCN 3D+ amb capçal Dual Paste.

Per a imprimir una mostra, primer s'ha de dissenyar la peça amb un programa CAD i posteriorment configurar els paràmetres d'impressió per poder generar el codi que llegirà la impressora. En els següents subapartats s'explica el procés que s'ha de seguir per a la obtenció de les mostres impreses.

### 3.3.1. Disseny de la peça

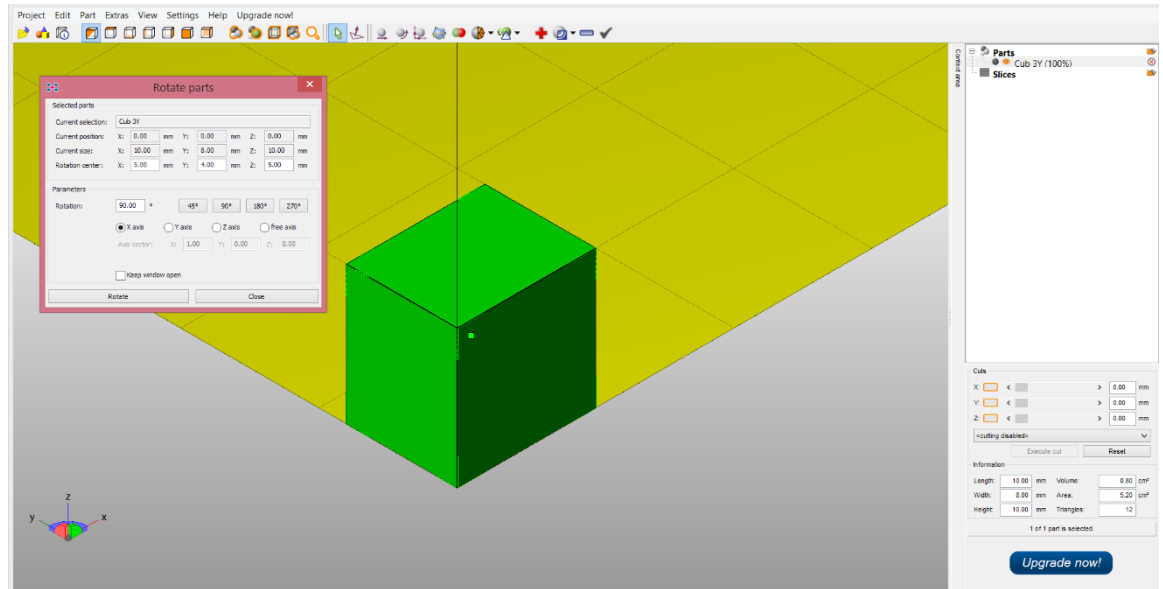
Per a dissenyar la geometria de les mostres finals s'ha utilitzat el programa *SolidWorks*. En aquest projecte, s'han hagut de crear tres dissenys diferents. Els dissenys i les seves dimensions (longitud x amplada x alçada) han estat les següents:

- Cub de 10x10x8 mm: Per a la impressió de cubs de pasta ceràmica de 3Y-TZP i cubs de pasta ceràmica de 12CE-TZP.
- Cub de 10x10x5 mm: Per a poder obtenir un cub de 10x10x10mm el qual tingui la meitat inferior feta amb pasta de 3Y-TZP i la meitat superior amb pasta de 12CE-TZP.
- Làmina de 10x10x0,522 mm: Per a la impressió de cubs de pasta ceràmica de 3Y-TZP i cubs de pasta ceràmica de 12CE-TZP.

Un cop es té el disseny fet al programa, aquest s'ha de guardar en format *.STL*. Seguidament s'ha treballat amb el programa *Netfabb Basic*. Aquest programa s'ha utilitzat per visualitzar la peça, rotar-la, i posicionar-la a l'origen de coordenades de manera que es pugui imprimir correctament. Per fer-ho, s'han seguit els següents passos:

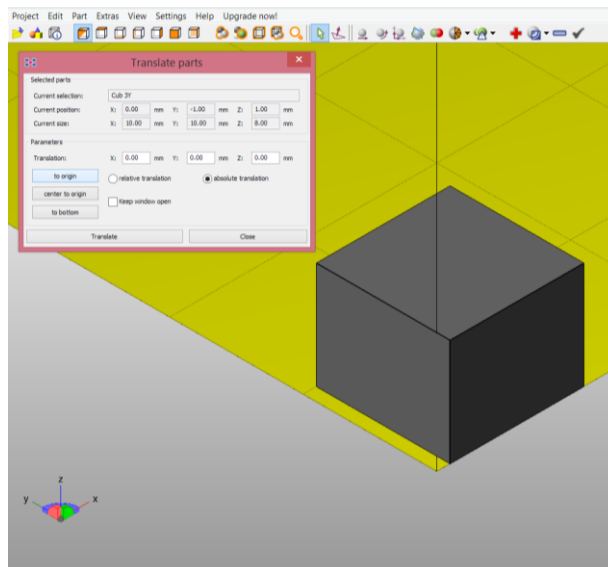
1. Obrir el programa i clicar a *View > Show Platform*, d'aquesta manera es pot veure la plataforma on s'imprimirà la peça. Com no totes les impressores són iguals, s'han d'adaptar les dimensions a la nostra impressora, per fer-ho anem a *Settings > Settings > Default platform size: 252x200x200 mm*.
2. Obrir l'arxiu *.STL* que hem generat amb *SolidWorks*.

- Un cop es visualitza la peça a la plataforma, s'ha de rotar tenint en compte que la impressora treballa afegint capes una sobre l'altra. En el cas dels cubs i de la làmina farem que la base (10x10mm) d'aquests estigui en contacte amb la plataforma. Per rotar-la, seleccionarem la part i clicarem *Part > Rotate*. S'obrirà una finestra en la qual haurem d'indicar l'eix de rotació i els graus que la volem rotar, en aquest cas, noranta graus respecte l'Eix X.



Il·lustració 6. Aspecte general del programa Netfabb Basic amb la figura generada amb SolidWorks en la seva posició inicial i amb els paràmetres de rotació introduïts per a rotar la peça.

- Quan ja s'ha rotat la peça a la posició desitjada, el següent pas és traslladar-la a l'origen de coordenades. Per fer-ho, cal clicar a *Part > Move*, en la finestra que s'obre cal seleccionar *Absolute translation* i clicar el botó *To origin*.



Il·lustració 7. Detall de la peça després de la rotació i amb els paràmetres per a la seva translació.

5. Finalment per assegurar que l'arxiu està en condicions adients per a la impressió, s'ha de clicar *Extras > Repair part > Automatic Repair > Default Repair > Apply Repair*.
6. Per guardar la peça cal fer-ho en format *.STL* així que es clicarà *Part > Export Part > as STL*.

Un cop realitzats tots els passos, per poder indicar els paràmetres d'impressió que voldrem que segueixi a la impressora i com que aquesta no llegeix arxius *.STL*, hem de convertir els arxius al codi *G-Code*. En el subapartat següent s'explica el procediment a seguir.

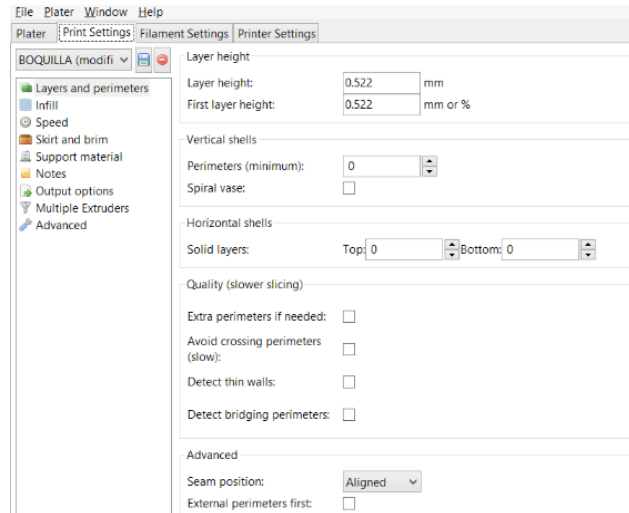
### 3.3.2. Generació del codi

Per a poder generar el codi s'utilitza el programa Slic3r, un programa que transforma els arxius *.STL* en arxius *.gcode*. En aquest codi s'inclouen els paràmetres que la impressora utilitzarà per a la realització de la peça final. Per a les tres geometries que s'han dissenyat, els paràmetres de la impressora seran els mateixos i el primer pas per a poder canviar-los és configurar el programa en mode expert, per això, s'ha d'anar a *File > Preferences > Mode expert*. Un cop posat el mode expert, obrim el arxiu *.STL* i s'hauran d'editar els paràmetres de les pestanyes següents:

1. *Print Settings*: En aquesta pestanya es poden variar els paràmetres d'impressió com l'altura de les capes, el tipus de trajectòria, la densitat amb la que omplir la peça...
2. *Filaments Settings*: En aquest apartat es pot ajustar el diàmetre de la xeringa i les temperatures de treball.
3. *Printer Settings*: Aquí es pot indicar la mida de la plataforma on imprimirem, el diàmetre de la embocadura.

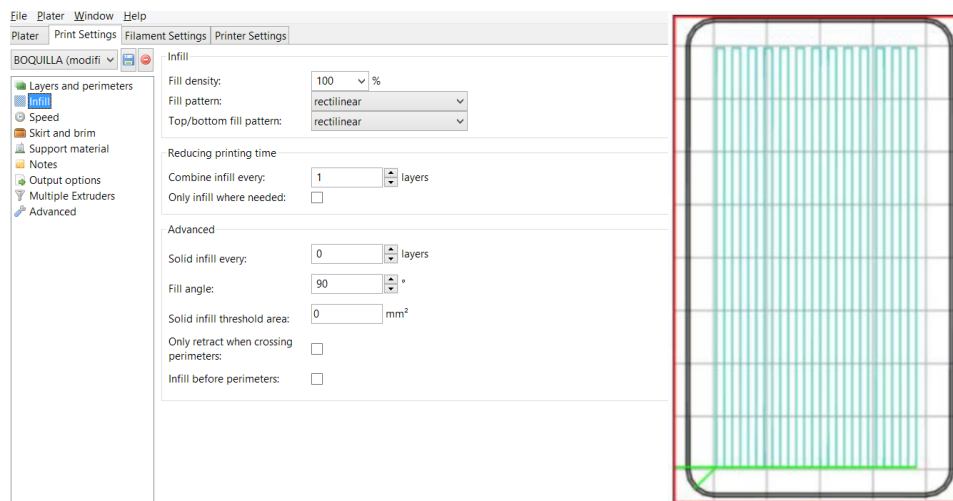
En cada apartat s'hauran de modificar els diferents subapartats que es poden trobar. Així doncs el primer apartat que trobem es el de *Print Settings* on es configuraran els apartats de la següent manera:

- *Layers and perimeters*: L'altura de les capes (*Layer height* i *first layer height*) és la mateixa i ve determinada pel diàmetre de la embocadura amb la que es treballarà. En el procediment experimental d'aquest treball totes les peces s'han imprès amb una embocadura de diàmetre 0,58 mil·límetres. Tot i així, degut a la expansió de la pasta un cop s'ha extruït, s'aplicarà una reducció del deu per cent al diàmetre original. Així doncs l'altura de les capes serà de 0,522 mil·límetres. La resta de paràmetres es deixen a zero ja que no són necessaris.



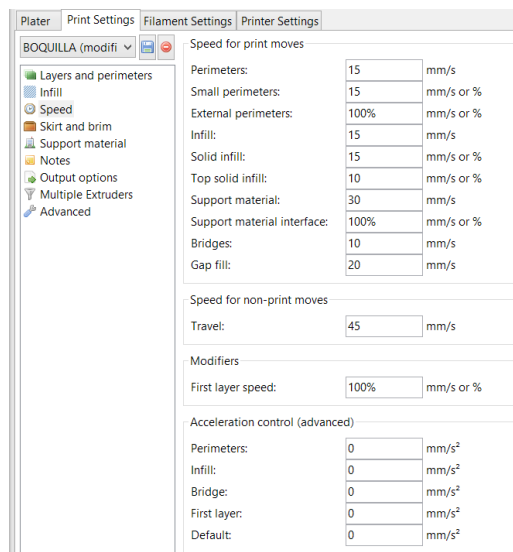
Il·lustració 8. Configuració dels paràmetres de capa al programa Slic3r

- **Infill:** Fa referència a la densitat que li volem donar a la peça, es a dir, la quantitat de material que es vol extrudir per capa i el patró de dibuix que seguirà. En el cas de les mostres estudiades en aquest projecte es treballarà amb un *Fill density* del cent per cent per intentar aconseguir mostres amb el màxim de densitat possible i un *Fill Pattern* rectilini ja que les nostres mostres seran cúbiques.



Il·lustració 9. Configuració dels paràmetres d'omplert i patró d'impressió rectilini.

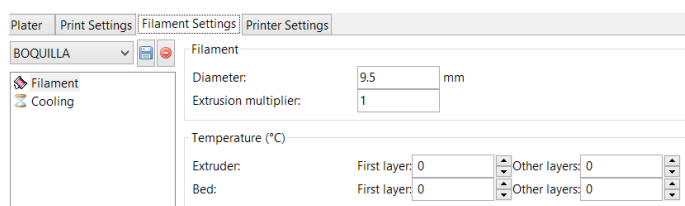
- **Speed:** aquest apartat fa referència a la velocitat amb la que es mouran els extrusors durant la impressió. Les velocitats que s'han utilitzat són les que es poden veure a la Il·lustració 10 que es troba a continuació.



Il·lustració 10. Configuració de paràmetres de velocitat d'impressió amb el programa Slic3r

La resta de subapartats en el paràmetres d'impressió no cal configurar-los per tant es deixen els paràmetres per defecte. Així doncs el següent apartat a modificar és el de *Filament Settings*, en aquest trobem dos subapartats:

- *Filament*: Dins aquest subapartat s'ha de posar el diàmetre de la xeringa amb la qual es treballarà que en el cas d'aquest treball és de nou mil·límetres i mig, mentre que el valor de *Extrusion multiplier* s'ha de deixar en u. En quant als paràmetres de temperatura, aquests només s'utilitzen en el cas de l'extrusió en calent de polímer, al no ser el cas d'aquest projecte es deixaran en 0.



Il·lustració 11. Paràmetres de filament.

- *Cooling*: Igual que amb els paràmetres de temperatura, els ventiladors no s'utilitzen en cas de treballar amb material ceràmic així que es mantindran desactivats.

Finalment els últims paràmetres a comentar són els relatius a *Printer Settings*:

- *General*: En aquest subapartat s'han d'introduir les dimensions de la plataforma on s'imprimeixen les mostres ( 110x140 mm) i el centre d'aquesta (x=55 i y=70 mm). El valor de Z *Z offset* inicialment és zero però es pot variar per compensar algun possible error en el sensor

d'alçada en el eix Z. D'altra banda en el menú desplegable on s'ha d'escollir el *G-code flavor* es seleccionarà el següent: RepRap (Marlin/Sprinter/Repetier). La resta de paràmetres es deixaran com es mostra a la Il·lustració 12.

Il·lustració 12. Paràmetres de configuració general de la impressora.

- **Extruder 1:** L'últim subapartat que s'ha de tenir en compte es aquell en el que es troba el diàmetre de la embocadura. En aquest cas com s'ha comentat anteriorment, tot i tenir diverses opcions d'embocadures, per fixar paràmetres i fer que els resultats siguin el més reproduïbles possible, s'ha treballat amb la embocadura de 0,58 mil·límetres de diàmetre. La resta de paràmetres es deixen com es pot observar a la Il·lustració 13.

Il·lustració 13. Paràmetres de configuració general de la impressora.

Un cop s'ha acabat d'ajustar tots els paràmetres d'impressió, es pot guardar aquesta configuració clicant a *File > Export Config Bundle*. D'aquesta manera a l'hora de generar diferents dissenys no s'hauran de repetir els tots els passos, només caldrà clicar a *File > Load Config Bundle* obrir l'arxiu i es carregaran els paràmetres guardats.

Finalment, per a obtenir l'arxiu amb el codi d'impressió, caldrà anar a la pestanya *Plater*, clicar al botó *Export G-code* i guardar l'arxiu que després s'enviarà a la impressora mitjançant una targeta SD.

Tal com s'ha comentat a l'Apartat 3.3.1, en aquest projecte s'ha treballat amb tres dissenys diferents, amb l'objectiu de crear mostres cúbiques utilitzant variants durant el procés d'impressió i diferents configuracions de material, tot plegat per poder determinar quina de les opcions mostra millors resultats. Aquesta diferència entre mostres s'obté durant el procés d'impressió, tot i que, el primer pas és crear arxius *G-code* diferents. A continuació es detalla quina es la diferència entre aquests arxius que s'obtenen variant alguns paràmetres dels comentats en aquest apartat.

El disseny que volem obtenir que servirà per a imprimir cubs d'un sol material, ja sigui amb pasta de 3Y-TZP o 12CE-TZP. En aquest cas, els passos a seguir són exactament els mateixos que s'han mostrat amb anterioritat sense variar cap paràmetre. Així doncs s'obtindrà un cub amb un sol arxiu *G-code*.

El segon disseny és similar a l'anterior amb una petita variant ja que l'objectiu és obtenir una mostra cúbica, la primera meitat de la qual estigui formada per pasta de 3Y-TZP i l'altra meitat per pasta de 12CE-TZP. Per aconseguir això, utilitzant el disseny cúbic de mesures 10x10x5 mil·límetres s'han hagut de crear dos arxius *G-code*, tots dos amb els mateixos paràmetres, l'únic que variarà entre ells és el paràmetre *Z offset* que trobem a *Printer Settings*. En el cas de la part inferior del cub es deixarà el *Z offset* a zero, mentre per crear el segon arxiu *G-code*, el de la meitat superior del cub, s'haurà de canviar aquest paràmetre i posar-lo a cinc mil·límetres, que és just l'alçada on acaba l'anterior meitat. Així doncs s'obtindran dos codis diferents, cadascun per una meitat del cub.

Finalment, per a crear la tercera mostra s'hauran de crear tants arxius *G-code* com capes vulguem que tingui el nostre cub final, variant el paràmetre *Z offset* obtindrem els diferents arxius. És a dir, com el disseny creat és una làmina de gruix 0,522 mil·límetres i volem que el nostre cub final tingui una alçada de deu mil·límetres, s'hauran de generar vint arxius *G-code* amb aquesta làmina, en els quals es varïï el paràmetre *Z offset* de 0,522 en 0,522 mil·límetres. Així doncs, el primer arxiu tindrà un valor del paràmetre *Z offset* igual a zero, en el següent serà igual a 0,522 mil·límetres, al tercer arxiu el valor serà igual a 1,044 mil·límetres i així successivament fins arribar a la vintena capa.

Un cop generats tots els arxius es pot començar el procés d'impressió.



### 3.3.3. Procés d'impressió

En aquest subapartat s'explica quin es el procediment a seguir un cop ja s'han preparat les pastes ceràmiques i es té el codi amb la configuració de la impressora i el disseny de la peça que es vol obtenir. Abans de treballar amb la impressora, s'ha de preparar el material ceràmic per a ser imprès, es necessitarà una xeringa i una embocadura, amb les dimensions mencionades a l'Apartat 3.3.2, i l'èmbol que ajudarà a empènyer el material ceràmic.

Així doncs s'introdueix la pasta ceràmica que es desitja imprimir a la xeringa amb l'ajuda d'una espàtula. Es col·loca la embocadura i l'èmbol a la xeringa i ja tenim la pasta preparada per a ser impresa. Seguidament es detallen els passos a seguir per a començar la impressió de la mostra.

1. Descargolar el suport de l'extrusor on anirà la xeringa i col·locar-la dins. Tornar a col·locar el suport en el capçal un cop la xeringa estigui en la posició adequada.
2. Col·locar la targeta SD amb l'arxiu *G-code* a la ranura que li pertoca i encendre la impressora.
3. Abans de començar la impressió, és recomanable extrudir material tant per comprovar la fluïdesa d'aquest com per evitar, en la mesura del possible, trobar bombolles d'aire durant la impressió. Per fer-ho, caldrà seleccionar en el menú la següent seqüència: *Prepare > Move axis > Move 0,1 mm > Extruder Right*. Així doncs al girar el botó s'activarà el motor que fa girar els engranatges, l'èmbol empenyerà el material ceràmic i aquest serà extrudit a través de la embocadura.
4. Un cop s'ha comprovat la fluïdesa del material, per començar a imprimir només caldrà seleccionar en el menú *Print from SD* i escollir l'arxiu que es vol imprimir.

Com s'ha mencionat a l'Apartat 3.3.2 per poder imprimir les mostres amb diferents configuracions, s'han hagut de generar varis codis *G-code*. La diferència entre aquests arxius s'observa a l'hora d'imprimir les mostres i, tot i haver de seguir els mateixos quatre passos anteriors en tots els casos, hi ha petites variacions que es comentaran a continuació.

Per a imprimir cubs d'un sol material, al tractar-se d'un únic codi, un cop s'hagi escollit aquest es començarà la impressió i no es detindrà fins a finalitzar la mostra.

En el cas de la impressió d'un cub amb dos materials diferents, un cop ha finalitzat la impressió de la meitat inferior del cub amb pasta de 3Y-TZP, per a poder imprimir la meitat superior es tornen a repetir els passos de l'u al quatre, col·locant una nova xeringa amb pasta de 12CE-TZP.

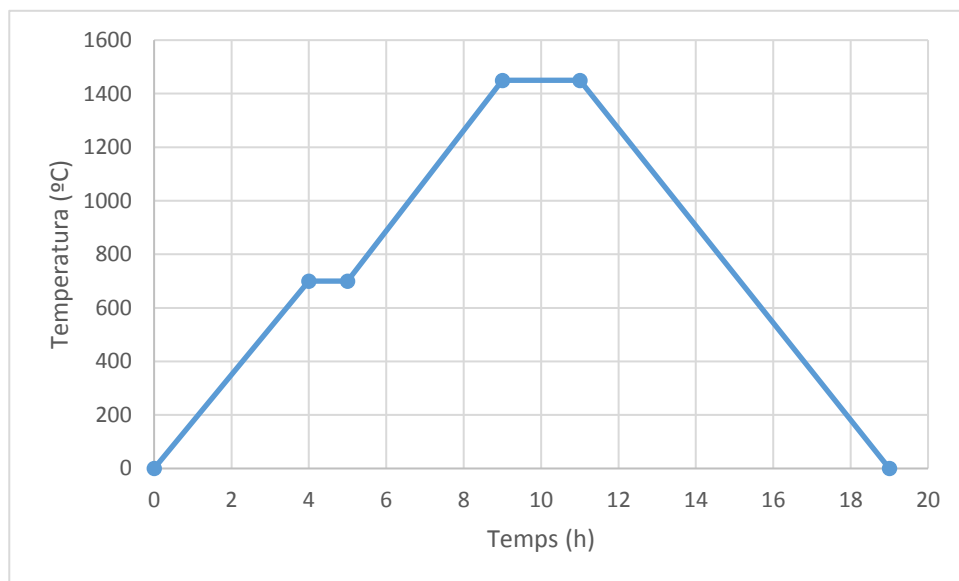
En quant a la impressió per capes d'un cub d'un sol material, el procediment a seguir es basa en la repetició del pas número quatre de la seqüència, fins a arribar a l'arxiu *G-code* que pertany a l'última capa de la mostra.

### 3.4. Preparació de les mostres

En aquest apartat s'explica els procés que s'ha de seguir per dotar a les mostres del seu aspecte i propietats mecàniques finals per així poder realitzar els assajos posteriors. Aquest procés està format de tres passos que són: sinteritzat, recobriment per immersió i polit.

#### 3.4.1. Sinteritzat

Totes les mostres impreses, s'han sotmès a un tractament tèrmic de sinteritzat. Aquest tractament s'ha realitzat amb un forn *Nabertherm* que treballa a pressió atmosfèrica i amb aire. La velocitat d'escalfament i refredament programada ha estat de tres graus per minut aproximadament. Les mostres amb les que s'ha treballat han estat sinteritzades a una temperatura màxima de 1450°C seguint el diagrama que es mostra a la Il·lustració 14. Diagrama de la temperatura del forn en funció del temps que s'ha seguit per realitzar el sinteritzat de les mostres impreses. Temperatura màxima de 1450°C.

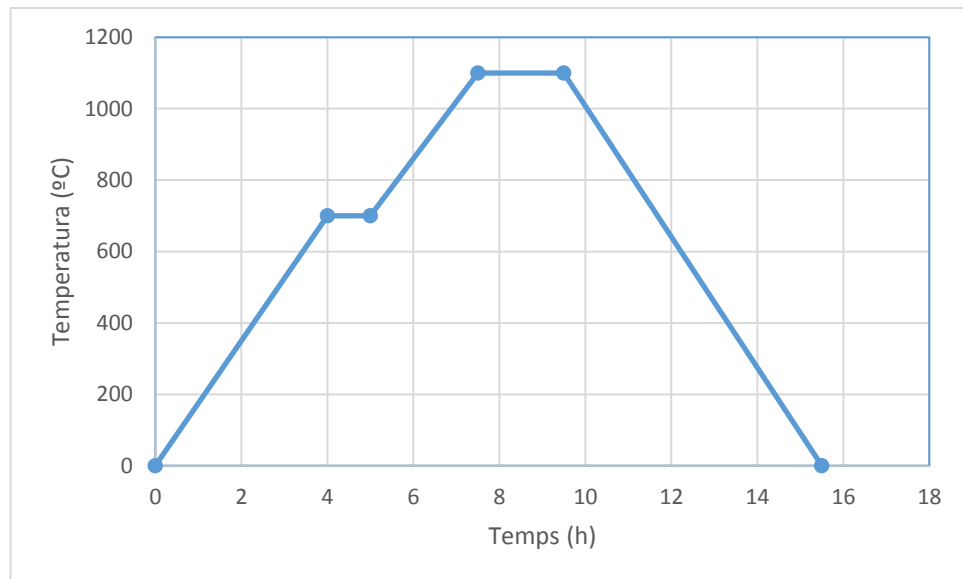


Il·lustració 14. Diagrama de la temperatura del forn en funció del temps que s'ha seguit per realitzar el sinteritzat de les mostres impreses. Temperatura màxima de 1450°C.

Es realitza un augment de temperatura de manera progressiva per evitar, en la mida del possible, la aparició de porus. S'arribarà a una temperatura de 1450° C amb l'objectiu d'aconseguir densitats màximes, també per disminuir la mida de gra i per tant millorar les seves propietats mecàniques.

Durant el transcurs del projecte, s'ha donat la situació d'haver de sotmetre algunes mostres al que anomenarem un pre-sinteritzat. Concretament, les mostres cúbiques impreses amb pasta de 3Y-TZP s'han pre-sinteritzat a una temperatura de 1100°C per poder fer-los fer un recobriment per immersió

amb pasta de 12CE-TZP i posteriorment sinteritzar-les a 1450°C. A continuació es mostra el diagrama de temperatura i temps que s'ha seguit per fer el pre-sinteritzat.



Il·lustració 15. Diagrama de la temperatura del forn en funció del temps que s'ha seguit per a pre-sinteritzar les mostres de 3Y-TZP destinades a fer-los un recobriments de 12CE-TZP. Temperatura màxima de 1100°C.

### 3.4.2. Recobriments per immersió

Per a explicar aquest subapartat, és important recordar l'objectiu principal d'aquest treball de final de grau que és la impressió i caracterització de mostres cúbiques l'interior de les quals siguin de material ceràmic 3Y-TZP amb un recobriments exterior de 12CE-TZP. En un principi aquest objectiu s'havia d'assolir amb impressió 3D, és a dir, utilitzant els dos extrusors que té la impressora amb la que s'ha treballat per imprimir el cub interior i el recobriments. No obstant, degut a un mal funcionament del segon extrusor, es va haver d'optar per fer un recobriments per immersió.

El recobriments per immersió és un mètode destinat a crear fines pel·lícules de recobriments a partir de dissolucions. El principi que segueix és el de submergir la peça a recobrir en la solució que contindrà el amb el qual es vol fer el recobriments. D'aquesta manera la solució s'adhereix de forma natural a la superfície gràcies al efectes de les forces viscoses.

Les mostres que s'han sotmès a recobriments per immersió han estat cubs impresos amb pasta de 3Y-TZP els quals han estat pre-sinteritzats. Per a poder fer el recobriments s'ha utilitzat la pasta ceràmica 30% 12CE-TZP – P25/75. A temperatura ambient aquesta pasta ceràmica presenta una viscositat massa elevada ja que el Plurònic F-127 per sobre dels 10°C es gelifica [28], per tant per poder realitzar la immersió s'ha refredat la pasta a la nevera fins arribar als 4°C. Un cop s'ha tingut la pasta en les condicions de viscositat adequades, s'han submergit les mostres

a velocitat constant durant diferents períodes de temps per obtenir d'aquesta manera, diferents gruixos de capa. A la Taula 2 es pot veure el temps d'immersió al que s'ha sotmès cada mostra.

*Taula 2. Relació entre el número de mostra, el temps d'immersió de cadascuna i el número d'immersions.*

Nº de mostra	Temps d'immersió	nº d'immersions
1	10"	1
2	30"	1
3	60"	1
4	60"	2
5	10"	1
6	60"	2
7	10"	1
8	30"	1
9	60"	1
10	60"	2
11	60"	3
12	10"	1
13	30"	1

Un cop finalitzat el recobriment per immersió de les mostres, aquestes s'han sotmès a un tractament de sinteritzat a 1450°C.

### 3.4.3. Polit

Un cop es tenen les mostres sinteritzades, és necessari que aquestes tinguin almenys dues superfícies planes i paral·leles entre elles per evitar falsejar resultats a l'hora de fer-los tests mecànics. D'altra banda també és necessari que una d'aquestes superfícies tingui un acabat especular de manera que quan s'analitzin al microscopi es tingui una imatge clara. Per aconseguir aquest acabat s'ha de sotmetre les mostres a un procés de desbast i polit que ha estat realitzat amb la polidora *LaboPol-5* de la marca *Struers* que es pot veure a la Il·lustració 16.



*Il·lustració 16. Polidora LaboPol-5 de la marca Struers utilitzada per al polit de les mostres.*

Aquesta polidora permet variar les revolucions per minut a les que gira el disc de polit, no obstant això, durant el polit de les mostres ceràmiques objecte d'aquest treball, s'ha mantingut la polidora a una velocitat constant de cent-cinquanta revolucions per minut per procurar evitar la formació d'esquerdes. Per arribar a tenir una superfície especular, s'han utilitzat cinc panys de polir, amb diferents granulometries i tres panys als quals se'ls ha afegit diferents solucions abrasives.

El procés de polit s'ha de fer realitzant amb la mostra una trajectòria en forma de vuit procurant que la força aplicada sigui constant. Durant l'ús dels primers cinc panys, per evitar el sobreescalfament de les mostres ceràmiques i facilitar el lliscament d'aquestes sobre ells cal lubricar-los amb un raig constant d'aigua de l'aixeta.

En el cas dels tres últims panys de polir, s'afegirà un lubricant juntament amb la solució abrasiva. També, abans d'afegir la solució es farà ús d'aigua destil·lada per humidificar el pany. Un cop acabat el temps de polit per cadascun d'ells, se'ls abocarà un litre d'aigua destil·lada per a netejar-los.



*Il·lustració 17. A l'esquerra, panys de polir per ordre de mida de gra abrasiu, de més gran a més petit. A la dreta, solucions abrasives utilitzades i lubricant.*

A continuació es pot observar una taula resum amb l'ordre d'ús de cada pany, el tipus de pany, i el temps de polit a més d'algunes especificacions com les comentades en aquest apartat.

*Taula 3. Informació del procés de polit. Tipus de pany, ordre i tipus d'operació, temps de polit.*

Ordre	Pany	Solució abrasiva	Operació	Temps de polit
1er	P80	-	Desbast	5'
2n	P280/320	-	Acabat	5'-10'
3er	P360/600	-	Acabat	10'
4t	P600/1200	-	Acabat	10'
5è	P1000/2500	-	Acabat	15'
6è	MD-Dac (blau)	6 µm	Acabat	10'
7è	MD-Dac (blau)	3 µm	Acabat	15'
8è	MD-Nap (lila)	OP-Sílica	Acabat	20'

El procés de polit és l'últim pas per a obtenir mostres aptes per a la seva caracterització i per a l'estudi de les seves propietats mecàniques.

### 3.5. Caracterització de les mostres

#### 3.5.1. Densitat

Per a mesurar les densitats de les mostres impreses i poder comparar-les amb les densitats teòriques, s'ha utilitzat la balança de precisió *Mettler Toledo XS205 Dual Range* amb l'accessori dissenyat per a la mesura de densitats (Il·lustració 18).



*Il·lustració 18. Balança de precisió Mettler Toledo XS205 Dual Range amb accessori per a la mesura de densitats.*

Per a fer el càlcul de densitats aquesta balança fa ús del principi d'Arquímedes que estipula que “Un cos insoluble totalment o parcialment submergit en un fluid (líquid o gas) en repòs rep una força ascendent igual al pes del volum del fluid que desallotja.” Així doncs amb la balança es fa el pesatge de la mostra en aire i posteriorment submergida en aigua destil·lada de manera que es pot obtenir el resultat de la densitat real. Per trobar la densitat relativa, només cal dividir el resultat de la densitat real amb la densitat teòrica. No obstant, quan es treballa amb mostres formades per materials que presenten diferents densitats, per obtenir la densitat teòrica s'ha de seguir el següent procediment:

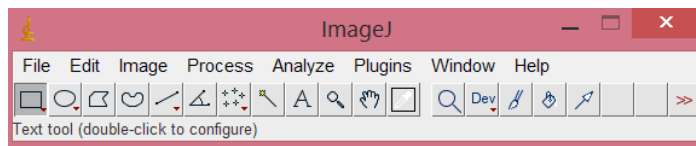
1. El primer pas es trobar el volum de mostra que ocupa cada material. Al treballar amb cubs és fàcil trobar el volum, només cal mesurar-ne l'alçada, l'amplada i la profunditat amb un peu de rei i multiplicar-ne els valors.
2. Un cop es tenen els dos volums es sumen per trobar el volum total de la mostra.
3. Per trobar la fracció de volum que ocupa cada material cal dividir el volum calculat de cada material respecte el volum total.
4. Un cop es tenen les fraccions volumètriques, es multiplica cada fracció per la densitat teòrica del material que ocupa aquella fracció i es sumen entre elles. D'aquesta manera s'ha trobat la densitat teòrica de la mostra amb diferents materials.

### 3.5.2. Porositat

Amb l'ús del microscopi *Olympus BX53M* i el software *Image J* s'ha pogut determinar la porositat de les mostres que prèviament han estat polides fins a aconseguir l'acabat especular. Aquest acabat és necessari per evitar que el software d'anàlisi d'imatges confongui els porus amb altres imperfeccions com podrien ser línies de polit, impureses o altres.

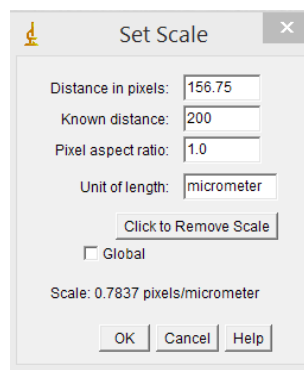
Per a determinar la porositat s'ha de realitzar el següent procediment:

1. Amb el microscopi, obtenir imatges de la superfície de les mostres. Intentant evitar en la mida del possible les esquerdes, tot i no ser possible en tots els casos.
2. Obrir el software *Image J* el qual tindrà l'aspecte que es pot veure a la Il·lustració 19.



Il·lustració 19. Visualització del software *Image J*

3. Carregar la imatge, treta del microscopi, que es vulgui analitzar clicant a *File > Open* i seleccionant el fitxer.
4. Definir l'escala amb la que es voldrà que treballi el programa. Per això és important que en les imatges obtingudes del microscopi hi consti l'escala. Així doncs, el primer pas serà mesurar els l'escala de la imatge dibuixant una línia recta sobre l'escala i clicant la combinació de tecles *Control+M*. S'obrirà una pestanya en la qual s'ha de llegir el valor de *Length* i recordar que aquest ve donat en píxels. El següent pas per definir l'escala és clicar *Analyze*, i al apartat de *Distance in pixels* escriure el valor que hem obtingut de *Length*. Al següent apartat, *Known distance*, s'ha de posar l'escala que ens ha donat el microscopi. I finalment escriure la unitat amb la que es vol treballar a *Unit of length*. A la Il·lustració 20 es pot veure un exemple de com definir l'escala.

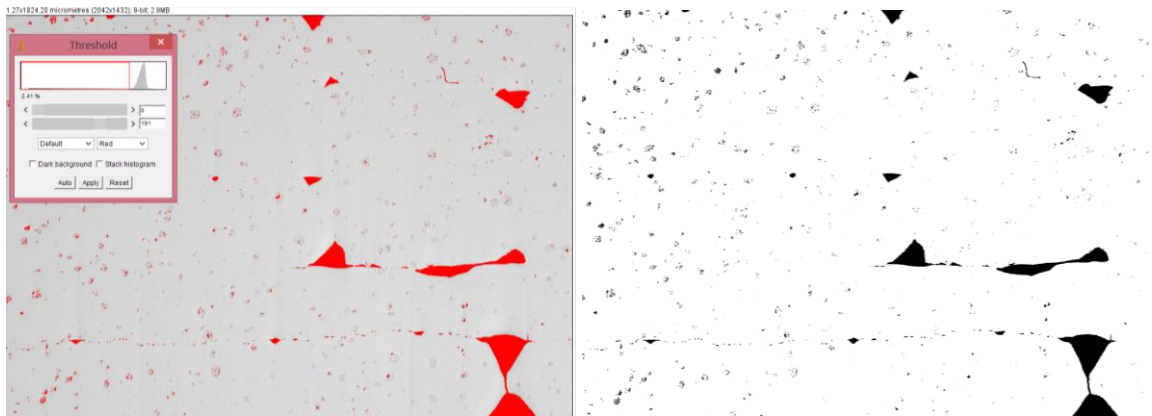


Il·lustració 20. Camps a omplir per definir l'escala al programa *Image J*.



5. Un cop definida l'escala s'ha de retallar la zona de la imatge en la que es vol trobar la porositat. Per això és necessari retallar la zona de la imatge on apareix l'escala. Per fer-ho només caldrà seleccionar la zona a retallar i clicar a *Image > Crop*.
6. Seguidament es transforma la imatge a 8-bit per poder fer el següent pas que és aplicar el mètode del valor llindar, així doncs cal clicar *Image > Type > 8-bit*.
7. El mètode del valor llindar és un mètode de processament d'imatge en el qual, a partir d'una imatge en escala de grisos, el programa transforma aquells píxels que estan per sobre d'un valor determinat d'intensitat de color, en píxels blancs i aquells que estan per sota els transforma en píxels negres. D'aquesta manera el programa fa després un balanç entre píxels blancs i negres per donar-nos el valor de porositat.

Així doncs, per aplicar el mètode del valor llindar a la nostra imatge caldrà anar a *Image > Adjust > Threshold*. El programa detectarà automàticament les zones fosques, que representen porus, i les marcarà en color vermell de manera que al clicar *Apply*, es generarà la imatge en blanc i negre.



Il·lustració 21. A l'esquerra, pantalla on es poden ajustar la intensitat de Threshold. A la dreta, imatge un cop aplicat el mètode del valor llindar.

8. Un cop tenim la imatge processada, per determinar el percentatge de porositat caldrà clicar *Analyze > Analyze particles > Summarize*, el programa llavors analitzarà la quantitat de zona negra respecte el blanc i ens donarà el resultat en tant per cent, és a dir, el valor de %Area que ens doni apareixerà, indicarà el tant per cent de porositat de la imatge analitzada.

### 3.6. Propietats mecàniques

L'equip utilitzat per a la mesura de les propietats mecàniques ha estat el duròmetre *DuraScan* de la marca *EmcoTest* que es pot veure a la imatge 18.



Il·lustració 22. Duròmetre *DuraScan* *EmcoTest*.

#### 3.6.1. Duresa Vickers (HV)

L'assaig de duresa Vickers és una tècnica d'assaig no destructiu amb el que es pot determinar la duresa d'un material. Es tracta d'un assaig de penetració estàtica en que s'obliga a un penetrador de material dur a que s'introdueixi en una mostra sota l'acció d'una càrrega a una velocitat controlada. En el cas de l'assaig Vickers, el penetrador és un diamant amb forma de piràmide regular de base quadrada i l'angle format entre les cares de la piràmide es de 136°. La determinació de la duresa es realitza a través de la mesura de les diagonals de l'empremta utilitzant la fórmula següent:

$$HV = (2 \cdot \sin(136^\circ/2) \cdot P) / (d^2) \quad \text{Eq.3.6.1.}$$

La lletra P de la equació fa referència a la càrrega aplicada expressada en quilograms-força i la d és la mitjana aritmètica de les dues diagonals de la empremta en mil·límetres.

S'ha de tenir en compte que segons la normativa ISO 6507 [29] el temps de penetració ha de ser d'entre deu i quinze segons i el gruix mínim de la mostra ha de ser mínim de 1,5 cops la longitud de la diagonal de la penetració.

El procediment que s'ha de realitzar per fer l'assaig de duresa amb el duròmetre *DuraScan* s'explica a continuació:

1. Un cop encès el duròmetre, apareixerà un missatge que diu: *Swivel in Vickers*, el que demana és que es col·loqui l'indentador en la posició central. Per a això, cal utilitzar la palanca que permet col·locar l'indentador en lloc del objectiu.
2. A la pestanya *Method* cal seleccionar el tipus d'assaig que es vol fer, en el cas d'aquest projecte s'han realitzat assajos HV10 és a dir, assajos Vickers amb una càrrega de 10 quilograms-força (kgf). També s'ha de seleccionar l'objectiu amb el qual es treballarà, en aquest cas sempre es farà servir la lent de 10 augments.
3. Per començar l'assaig s'haurà d'anar a la pestanya *Position* i fer els següents passos:
  - 3.1. Col·locar la mostra en la plataforma i posicionar la lent, mitjançant la palanca, sobre d'aquesta. Anar a l'apartat *Turret* i seleccionar la lent de 10x.
  - 3.2. Es clica al botó *Image* dins d'aquest apartat i es veurà una imatge de la superfície de la mostra que s'haurà d'enfocar. Un cop estigui la imatge enfocada, caldrà buscar una zona lliure de porus i impureses.
  - 3.3. Per començar l'assaig, es clica *Measure* i seguint les instruccions de la pantalla, es col·loca l'indentador a la part central.
4. Quan el duròmetre hagi acabat de fer la indentació, al posar el objectiu a la posició central es mostrarà una imatge de la indentació amb la mesura de les diagonals i el valor de duresa Vickers.

Per a que l'assaig sigui el més acurat possible, cal que la superfície a indentar estigui ben polida i amb acabat especular. A part d'això, és important que les cares de la mostra siguin el més paral·leles entre elles possible ja que de no ser així la empremta no serà regular i per considerar l'assaig vàlid, la diferencia de longitud entre les dues diagonals hauria de ser màxim d'un  $\pm 5\%$ .

### 3.6.2. Tenacitat de fractura ( $K_{Ic}$ )

La tenacitat de fractura descriu la facilitat amb la qual es propaga una esquerda o defecte en un material. En aquest projecte s'ha determinat la tenacitat de fractura de les mostres a través del mètode de fractura per indentació. El mètode consisteix en relacionar les longituds de les esquerdes que es formen a les cantonades de les empremtes d'una indentació *Vickers* amb la tenacitat de fractura.

Per calcular la tenacitat de fractura a través d'aquest mètode es fa servir la següent equació:

$$K_{Ic} = 0,016 (E/H)^{0,5} (P/c^{3/2}) \quad \text{Eq.3.6.2.}$$

En la qual  $E$  correspon al valor del mòdul de Young (s'agafarà el valor de referència 210GPa [30]),  $P$  és la càrrega aplicada a través de l'indentador,  $H$  la duresa i  $c$  és la longitud de l'esquerda mesurada des del centre de la indentació.

Per calcular el valor de la tenacitat de fractura s'han tret imatges de les indentacions amb el microscopi *Olympus BX53M* i s'ha utilitzat el software *Image J* per mesurar la longitud de les esquerdes per tal de poder aplicar l'Eq. 3.6.2.

## 4. Resultats i debat

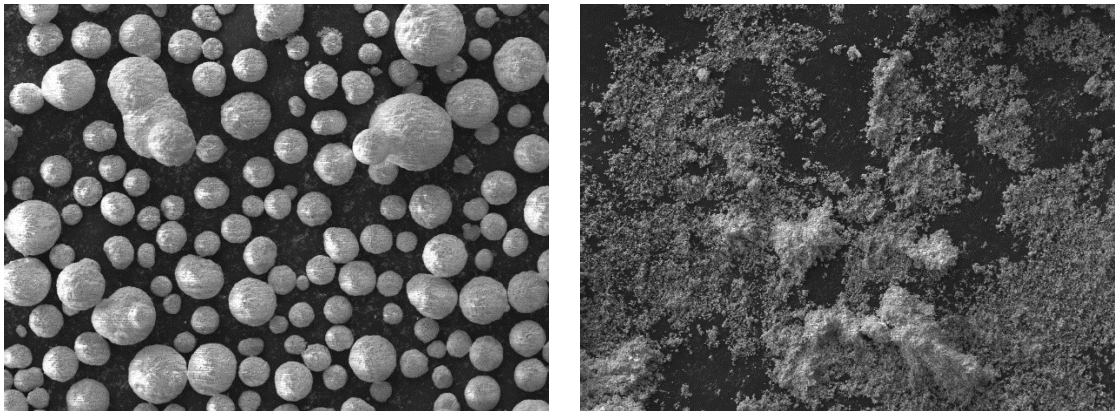
La finalitat d'aquest apartat és la de mostrar i comentar els resultats obtinguts per cada mètode utilitzat per a crear i realitzar l'estudi de les mostres cúbiques objectes d'aquest projecte. Tal com s'ha comentat a l'Apartat 3.3.1, durant el procés experimental s'han creat mostres amb diferents dissenys i configuracions de material. Per facilitar la comprensió de l'apartat s'han agrupat les mostres en tres grups. A continuació es fa un breu resum del perquè s'han imprès, amb quina configuració s'ha fet i quins tipus de resultat s'han obtingut amb cada tipus de mostra.

- a) **Grup I:** Un cop es va saber que no era possible utilitzar els dos extrusors de la impressora, es va optar per imprimir cubs els quals tinguessin la meitat inferior de pasta 3Y-TZP i la meitat superior de pasta 12CE-TZP. S'han imprès dos conjunts de sis mostres cadascun d'aquest tipus i s'han sotmès a anàlisi visual i de densitat.
- b) **Grup II:** Aquest grup està format per les mostres cúbiques impreses únicament amb pasta 12CE-TZP que han servit per poder relacionar la densitat de les mostres amb la quantitat de càrrega ceràmica que contenen. Dins d'aquest grup s'han imprès nou mostres, amb percentatges de càrrega ceràmica diferents, de les quals s'han obtingut anàlisis visuals i de densitat.
- c) **Grup III:** Finalment, el tercer grup està format per les mostres que han estat sotmeses a un anàlisi més exhaustiu degut a ser l'objectiu principal d'aquest projecte. Es tracta de les mostres cúbiques impreses amb pasta 3Y-TZP a les quals se'ls ha fet un recobriment amb pasta 12CE-TZP. D'aquest tipus s'han imprès tretze mostres, les primeres quatre van reposar cinc dies fins que se'ls va realitzar el pre-sinteritzat. Les mostres cinc i sis són mostres impreses capa per capa mentre que totes les altres s'han generat amb una sola operació. Finalment les mostres set a tretze són mostres que es van posar directament a pre-sinteritzar un cop finalitzada la impressió.

En els següents subapartats, seguint l'ordre del procediment experimental, es comentaran els resultats obtinguts d'aquest projecte.

## 4.1. Materials

Els materials ceràmics amb els que s'ha treballat han estat 3Y-TZP, 12CE-TZP. Per analitzar les característiques del material abans de fer la preparació de les pastes i comprovar que aquest sigui apte per a la impressió, es van fer fotografies amb el microscopi electrònic de rastreig amb l'objectiu poder comparar la mida de gra i la esfericitat del gra.



*Il·lustració 23. Partícules de 3Y-TZP a l'esquerra i partícules de 12CE-TZP a la dreta.*

De les imatges s'ha pogut concloure que les pastes fetes amb 3Y-TZP són aptes per a la impressió degut a la esfericitat de les seves partícules. Fet que no s'ha pogut comprovar microscòpicament per al cas de les pastes preparades amb 12CE-TZP ja que aquestes són massa petites per a veure'n la forma. En tots dos casos, la mida de les partícules no hauria de suposar un problema per a la extrusió fluida de material.

### 4.1.1. Preparació de les pastes ceràmiques

Tal i com es comenta a l'Apartat 3.2.2, s'ha treballat amb dotze pastes ceràmiques diferents, quatre d'elles preparades amb 3Y-TZP i la resta amb 12CE-TZP.

Inicialment es va treballar amb les pastes ceràmiques 40% 3Y-TZP – P20/80, 40% 12CE-TZP– P20/80, 45% 3Y-TZP – P20/80, 45% 12CE-TZP– P20/80. Degut a la seva baixa càrrega ceràmica i a l'elevat percentatge d'aigua en l'hidrogel utilitzat per formar-les, no són adequades per a la impressió ja que són massa fluides i no presenten consistència suficient per a crear estructures impreses. Per tant, no s'han utilitzat per a la impressió de cap grup de mostres.

Es va optar per canviar la fórmula de l'hidrogel a una que contingués menys aigua, així doncs es van preparar les pastes ceràmiques 55% 3Y-TZP – P30/70, 55% 12CE-TZP– P30/70. Aquestes pastes presenten bona fluïdesa per ser impreses, per això han estat utilitzades per a imprimir les sis primeres

mostres del Grup I (pàgina 37). No obstant, les mostres preparades amb aquestes composicions no s'han sotmès a cap estudi degut a que presentaven esquerdes abans de ser sinteritzades.

Gràcies a treballs anteriors, es sap que la pasta ceràmica 75% 3Y-TZP – P25/75 presenta les millors densitats relatives un cop impresa i sinteritzada. Així doncs, a l'hora d'imprimir el segon conjunt de mostres del Grup I i totes les mostres del Grup III, s'ha treballat amb aquesta composició. No obstant en el cas del material 12CE-TZP, no es tenen estudis anteriors, per tant, amb la preparació de les mostres 60% 12CE-TZP– P25/75, 65% 12CE-TZP– P25/75, 70% 12CE-TZP– P25/75, 75% 12CE-TZP– P25/75, s'ha volgut analitzar quin percentatge de càrrega ceràmica aporta les millors densitats. De la preparació d'aquestes pastes, s'ha conclòs que per a partir del 75% de càrrega ceràmica, la pasta es solidifica i no és apte per a la impressió.

A continuació es mostra una taula resum de les pastes utilitzades, si són aptes per al procés d'impressió 3D i per a quin Grup de mostres han estat utilitzades:

Taula 4. Taula resum amb la composició de les pastes utilitzades i si són aptes per a la impressió 3D o no.

Material Ceràmic	Càrrega ceràmica	Composició hidrogel	Apte per a impressió	Motiu	Grup
<b>3Y-TZP</b>	40%	P20/80	No	Massa líquida	-
	45%	P20/80	No	Massa líquida	-
	75%	P25/75	Sí	Presenta millors densitats	I i III
	55%	P30/70	Sí	Consistència adequada	I
<b>12CE-TZP</b>	40%	P20/80	No	Massa líquida	-
	45%	P20/80	No	Massa líquida	-
	60%	P25/75	Sí	Consistència adequada	II
	65%	P25/75	Sí	Consistència adequada	II
	70%	P25/75	Sí	Consistència adequada	II i III
	75%	P25/75	No	Es forma un sòlid	-
	80%	P25/75	No	Es forma un sòlid	-
	55%	P30/70	Sí	Consistència adequada	II

Finalment, per a poder realitzar el recobriments per immersió, s'ha treballat amb la pasta 30% 12CE-TZP– P25/75, la qual, tal com s'ha comentat a l'apartat 3.4.2 s'ha hagut de col·locar a la nevera per tal de disminuir-ne la viscositat.

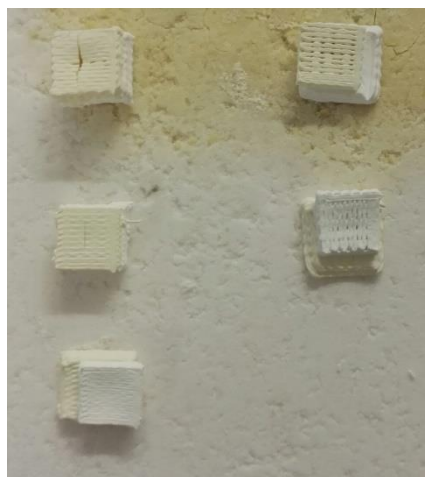
## 4.2. Impressió 3D

En quant a resultats durant el procés d'impressió es parlarà dels problemes que s'ha tingut per a imprimir cada grup de mostres i de l'aparença visual d'aquestes un cop impreses.

En general el procés d'impressió és imprecís i difícilment reproduïble amb exactitud d'una mostra a una altra. El problema principal ve donat al moment de l'extrusió de la pasta ceràmica a través de les embocadures, és molt fàcil que aquestes s'obstrueixin durant el procés i per tant s'hagi de tornar a repetir la mostra. D'altra banda tot i que la obstrucció no sigui total, genera defectes d'impressió que poden donar problemes a l'hora de caracteritzar les mostres i analitzar-les propietats mecàniques.

És molt important que les pastes a imprimir siguin el més homogènies possibles, tot i així no s'assegura que la impressió funcioni correctament. Durant l'omplerta de les xeringues es pot crear alguna bombolla d'aire que provoqui que el material no surti mentre s'està imprimint i que per tant s'hagi de repetir la mostra. La resta de problemes depenen del tipus d'impressió que s'estigui fent així que es comentaran aquells que s'han tingut a l'hora d'imprimir mostres de cada grup.

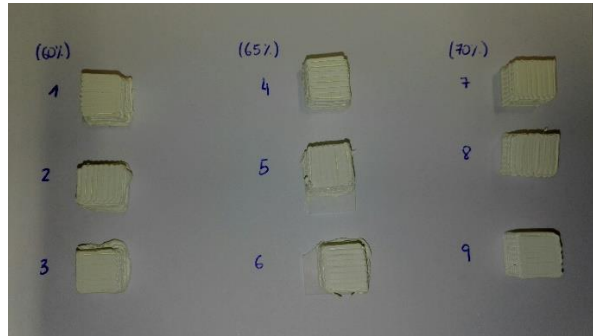
- a) Grup I: La impressió de les mostres d'aquest grup ha estat la més difícil ja que per a poder obtenir un cub imprès amb dos materials, a la meitat del procés s'ha de desmuntar l'extrusor i canviar la xeringa de material. El problema principal s'ha donat generalment en les primeres capes del cub superior ja que al fer el canvi de material la impressora de vegades començava la impressió uns mil·límetres més a munt o més avall del que tocava i arrossegava material del cub inferior o feia la primera capa massa elevada i no permetia una bona adhesió entre cubs. Es possible que aquest problema vingui degut a la antiguitat de la impressora i per tant al mal calibratge dels sensors.



*Il·lustració 24. Mostres impreses del Grup I abans de ser sinteritzades.*

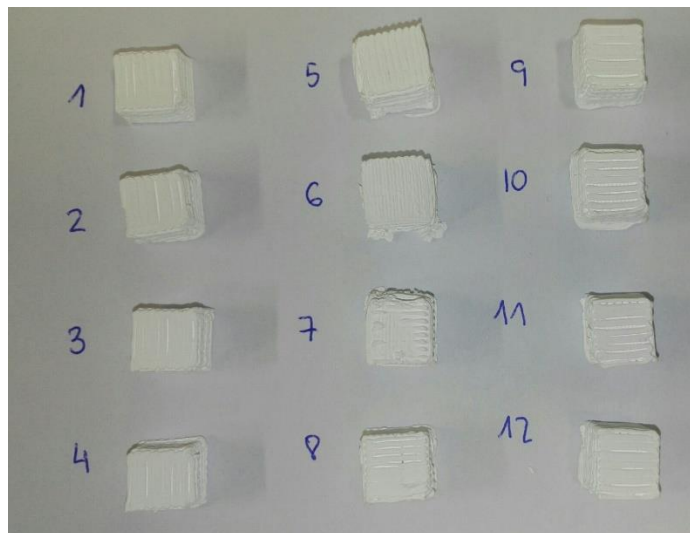


- b) Grup II: La impressió d'aquest grup de mostres no ha presentat problemes més que els comentats anteriorment en aquest mateix apartat. Dins d'aquest grup s'han imprès nou mostres, les tres primeres amb la pasta ceràmica 60% 12CE-TZP– P25/75, les tres següents amb 65% 12CE-TZP– P25/75 i les tres últimes amb la pasta ceràmica 70% 12CE-TZP– P25/75.



Il·lustració 25. Mostres impreses del Grup II abans de ser sinteritzades.

- c) Grup III: Recordar que en aquest grup trobem tres conjunts de mostres, totes elles destinades a fer-los recobriments per immersió però dues d'elles presenten una diferència a l'hora de ser impreses. De les tretze mostres impreses, dues d'elles s'han imprès per capes i la resta d'una sola vegada. Les que s'han imprès d'una sola vegada, o altrament dit, amb un sol codi, presenten els problemes generals de la impressió comentats en aquest apartat. En canvi, les mostres impreses per capes són més imprecises per el que també s'ha comentat del mal calibratge dels sensors, i per tant tenen acabats més imperfectes.



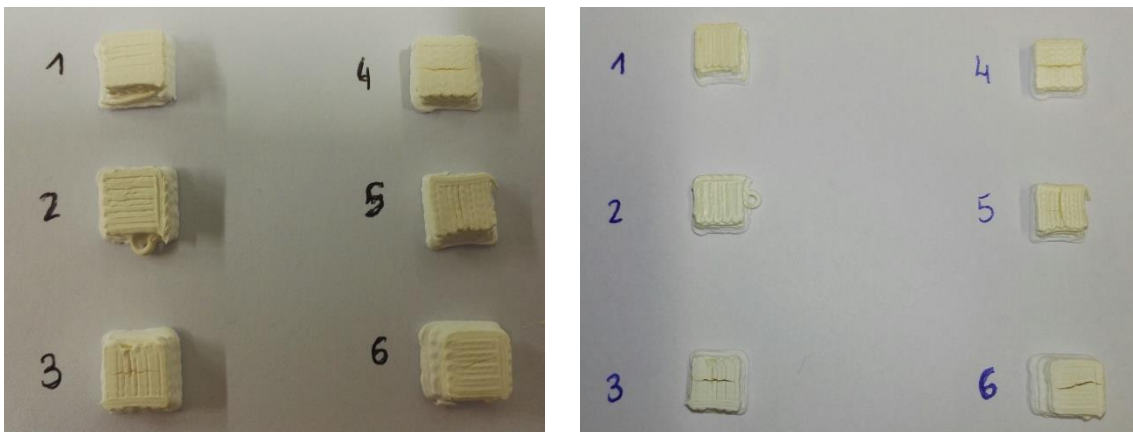
Il·lustració 26. Mostres impreses del Grup III abans de ser sinteritzades

### 4.3. Preparació de les mostres

#### 4.3.1. Sinteritzat

Un cop s'han tingut les mostres impreses, aquestes s'han sotmès a un procés de sinterització.. Totes les mostres, degut al procés de sinteritzat disminueixen en volum ja que durant aquest procés s'evapora l'hidrogel. En aquest subapartat s'expliquen, per grups, les observacions que s'han pogut fer del procés de sinteritzat.

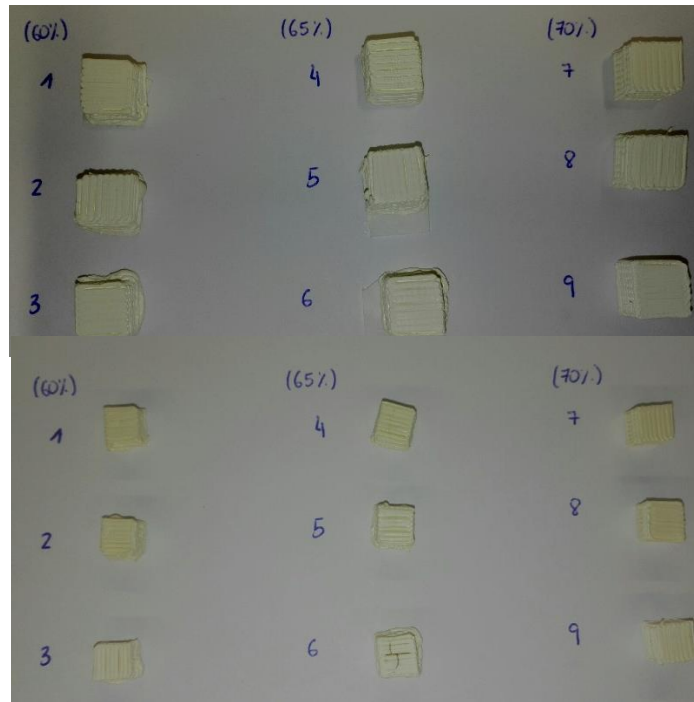
- a) Grup I: Dins d'aquest grup es tenen dos conjunts de sis mostres, el primer conjunt presentava esquerdes abans de ser sotmès al procés de sinteritzat, per tant es va voler imprimir un segon conjunt del mateix disseny però amb composicions de pasta ceràmica diferents. D'aquest segon conjunt, quatre de les sis mostres presentaven esquerdes abans de ser sinteritzades. Un cop finalitzada la sinterització d'aquest segon conjunt, a les dues mostres que no mostraven esquerdes en un principi no els va aparèixer cap, tal i com es pot veure a la Il·lustració 27. A l'esquerra, segon conjunt del Grup I abans de ser sinteritzat. A la dreta, el mateix conjunt un cop sinteritzat.



Il·lustració 27. A l'esquerra, segon conjunt del Grup I abans de ser sinteritzat. A la dreta, el mateix conjunt un cop sinteritzat.

Es va suposar que el problema podia venir de la composició de la pasta o de la interacció entre els dos materials així doncs es va decidir imprimir les mostres del Grup II per estudiar el comportament de les pastes 12CE-TZP.

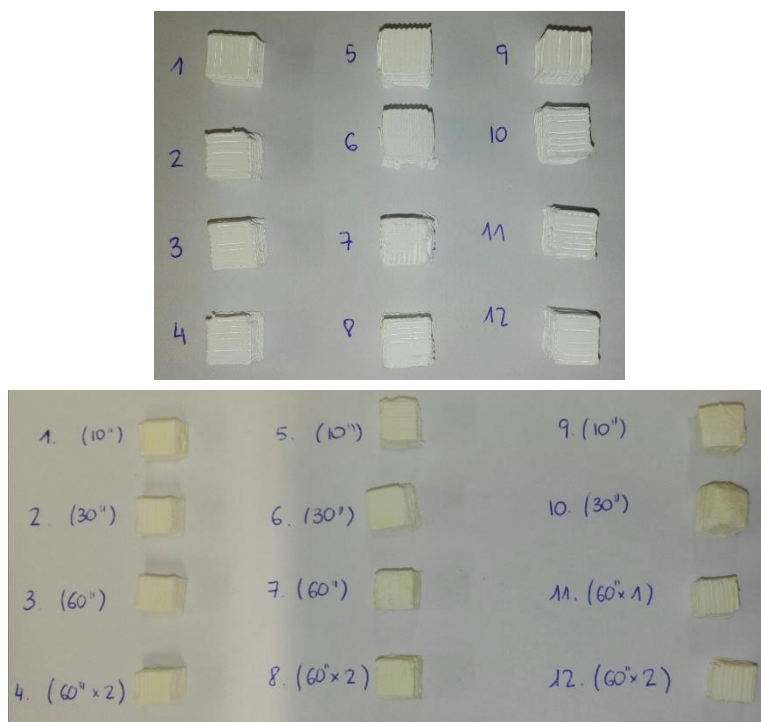
- b) Grup II: De totes les mostres impreses, cap d'elles presenta esquerdes superficials abans de realitzar-los el sinteritzat, no obstant, s'observa que, a l'hora de posar-les al forn, les mostres impreses més tard, presenten més humitat. Un cop sinteritzades, aquelles mostres que presentaven un nivell d'humitat més alt, és a dir, les mostres fetes amb la pasta 65% 12CE-TZP– P25/75, presenten esquerdes. Mentre que aquelles que presentaven menys humitat, les de composició 70% 12CE-TZP– P25/75, no els han aparegut esquerdes.



Il·lustració 28. A dalt, mostres del Grup II abans de ser sinteritzades. A sota, mostres del Grup II sinteritzades.

Així doncs es pot determinar que les esquerdes que apareixen als cubs impresos amb qualsevol pasta de 12CE-TZP són degudes a la pèrdua de volum quan es perd humitat, si aquesta es produeix massa ràpid, es generen esquerdes. Un cop definit el perquè de les esquerdes, es va decidir continuar amb l'objectiu principal que era la fabricació d'un cub interior amb un recobriment exterior. Aquestes són les mostres del Grup III.

- c) Grup III: Aquest grup és el destinat a fer-los un recobriment per immersió per tant s'ha sinteritzat en dues etapes. En la primera etapa s'han pre-sinteritzat cubs de pasta 75% 3Y-TZP – P25/75 als quals no se'ls ha observat cap esquerda superficial abans ni després del pre-sinteritzat. Més endavant, un cop se'ls ha fet el recobriment per immersió, s'han sinteritzat. Degut a la contracció de volum accelerada de la pasta amb 12CE-TZP provocada pel procés de sinteritzat, les mostres mostren esquerdes superficials al recobriment.



Il·lustració 29. A dalt, mostres del Grup III després del pre-sinteritzat. A sota, mostres del Grup III després del recobriment per deposició i sinteritzat.

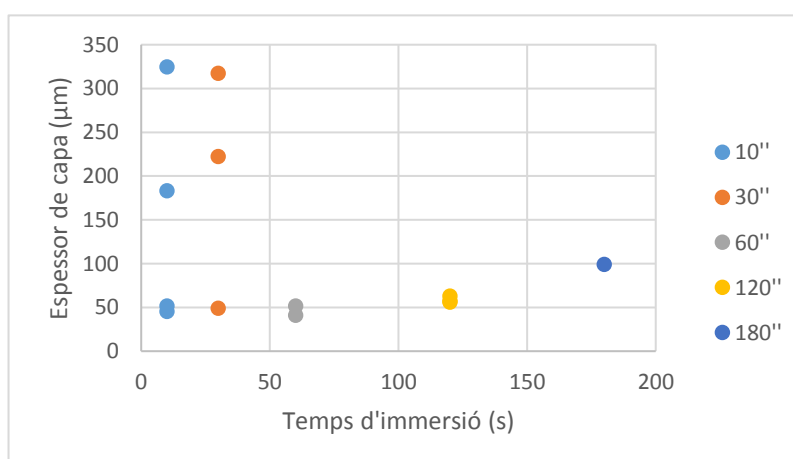
#### 4.3.2. Recobriment per immersió

Per analitzar els resultats del recobriment per immersió, un cop realitzat el procés de polit, s'ha utilitzat el microscopi *Olympus BX53M* per fer imatges de la capa de recobriment i poder calcular-ne l'espessor a través del programa *Image J*. De cada cub s'han capturat cinc imatges de l'espessor del recobriment en diferents punts de la mostra i després s'han fet tres mesures a cada imatge per després calcular-ne la mitjana. A continuació es pot veure la taula amb els resultats de l'espessor de capa respecte el temps de sucut.

Taula 5. Relació dels temps d'immersió del recobriments per sucats amb l'espessor de capa generat.

Nº de mostra	Temps d'immersió	nº immersions	Espessor de capa ( $\mu\text{m}$ )
1	10"	1	51,819
2	30"	1	49,224
3	60"	1	41,159
4	60"	2	57,641
5	10"	1	45,370
6	60"	2	56,162
7	10"	1	183,251
8	30"	1	222,554
9	60"	1	51,845
10	60"	2	63,150
11	60"	3	99,324
12	10"	1	324,835
13	30"	1	317,322

Per analitzar els resultats s'ha fet una dispersió de punts on es mostra l'espessor de capa respecte el temps de sucats, la qual es pot veure en la Il·lustració 30. Teòricament els punts de la gràfica haurien de seguir una tendència lineal que respectés que la relació de més temps de sucats implica un major gruix de capa. No obstant en aquesta relació no te en compte la viscositat i, cal recordar que s'està treballant amb una pasta de viscositat inversa la qual, quan puja per sobre dels 10°C agafa consistència de gel. Així doncs i tenint en compte que al laboratori es treballa a temperatura ambient, el augment de temperatura de la pasta i per tant, l'augment de la viscositat es produïen en poc temps. Quan es va observar aquest fenomen, es va intentar evitar refredant la pasta ceràmica un altre cop, això es va realitzar un cop fet el recobriments de la mostra número vuit, per això, a partir d'aquest punt, el gruix de capa disminueix tal com es veu a la Taula 5.



Il·lustració 30. Gràfica de l'espessor de capa respecte el temps de sucats.

### 4.3.3. Polit

En quant a resultats del procediment de polit i desbast, aquests són difícils de quantificar tot i que es veuran reflectits en els següents apartats, sobretot quan es parli de porositat. Aquelles mostres que han estat sotmeses al procediment de polit han estat les del Grup III. Per poder fer els posteriors anàlisis i estudis, ha calgut desbastar al menys una de les cares eliminant el recobriment de 12CE-TZP per complet per així deixar visible la part de l'interior del cub.

De totes les mostres que s'han desbastat i polit a la gran majoria d'elles els han aparegut esquerdes que es poden veure sense la necessitat de microscopi. Es dedueix que això és degut a que les mostres son molt petites, la força manual aplicada per poder subjectar-les durant el polit és gran i per tant la elevada fricció produïda provoca l'aparició d'aquestes esquerdes.

## 4.4. Caracterització de les mostres

### 4.4.1. Densitat

De tots els grups de mostres impreses s'ha avaluat la densitat relativa respecte la teòrica. La densitat relativa de les mostres del Grup I es pot veure a la taula 6.

Recordar que les mostres del Grup I son aquelles en que s'ha imprès mig cub amb pasta ceràmica de base 3Y-TZP i l'altre meitat de base 12CE-TZP.

Taula 6. Càlcul del volum i les densitats teòrica i relativa de les mostres del Grup I

Mostra	Volum (mm <sup>3</sup> )		Vtotal (mm <sup>3</sup> )	Fracció volumètrica		Densitat	
	3Y-TZP	CEZ-12-1		3Y-TZP	CEZ-12-1	$\rho$ teòrica g/cm <sup>3</sup>	$\rho$ relativa (%)
1	62,6	61,1	123,7	0,5	0,5	6,1	90,4
2	64,7	73,3	138,0	0,5	0,5	6,2	92,4
3	72,5	80,2	152,7	0,5	0,5	6,2	89,3
4	71,00	68,8	139,8	0,5	0,5	6,1	93,3
5	63,1	70,2	133,3	0,5	0,5	6,2	91,4
6	58,5	45,5	104,0	0,6	0,4	6,1	92,97

En el cas de les mostres del Grup II, son aquelles en que es volia determinar quines càrregues ceràmiques aporten uns valors de densitat relativa més elevats. Com aquestes mostres estan impreses únicament de pasta ceràmica amb base 12CE-TZP, només cal mesurar la densitat real amb la balança i comparar-la amb la densitat teòrica que indica el fabricant i que podem trobar a l'apartat 0., que en aquest cas és de 6,25 g/cm<sup>3</sup>.

Taula 7. Càlcul de la densitat relativa en % a partir de la densitat real mesurada amb la balança.

	Mostra	$\rho$ real (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho$ teòrica	$\rho$ relativa
60% 12CE-TZP– P25/75	1	5,7	6,3	91,0
	2	5,4	6,3	85,7
	3	5,5	6,3	88,5
65% 12CE-TZP– P25/75	4	5,8	6,3	92,8
	5	5,8	6,3	93,4
	6	5,8	6,3	93,6
70% 12CE-TZP– P25/75	7	5,8	6,3	92,4
	8	5,8	6,3	92,7
	9	5,8	6,3	92,0

Finalment, per calcular la densitat de les mostres del Grup III, s'ha hagut de mesurar el volum de les mostres impreses tenint en compte que a aquestes se'ls ha fet un recobriment per immersió. Per mesurar el gruix de la capa de recobriment s'ha utilitzat el microscopi òptic. A la següent taula es pot veure els resultats dels càlculs els quals es poden trobar sencers al Annex .

Taula 8. Càlcul del volum i les densitats teòrica i relativa de les mostres del Grup I

Mostra	Volum (mm <sup>3</sup> )		Vtotal (mm <sup>3</sup> )	Fracció volumètrica		$\rho$ teòrica (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho$ relativa (%)
	3Y-TZP	CEZ-12-1		% 3Y	%12 Ce		
1	222,8	7,5	230,2	1,0	0,03	6,1	91,7
2	211,3	6,95	218,2	1,0	0,03	6,1	90,4
3	242,04	6,3	248,4	1,0	0,03	6,1	89,4
4	267,1	9,4	276,5	1,0	0,03	6,1	89,2
5	386,2	9,03	395,2	1,0	0,02	6,1	89,6
6	324,5	9,9	334,4	1,0	0,03	6,1	91,7
7	296,4	35,1	331,5	0,9	0,1	6,1	89,6
8	310,9	44,05	355,0	0,9	0,1	6,1	90,2
9	294,6	9,01	303,6	1,0	0,03	6,1	89,02
10	346,5	11,6	358,1	1,0	0,03	6,1	85,1
11	341,04	18,7	359,7	0,9	0,1	6,1	92,9
12	342,4	57,4	399,8	0,9	0,1	6,1	88,3
13	314,1	57,6	371,7	0,8	0,2	6,1	91,02

Veient els resultats de la Taula 7, es pot deduir que a partir d'un 65% de càrrega ceràmica, els valors de densitat es mantenen equilibrats entre el 92 i 93,5%. Tenint en compte que al 75% de càrrega ceràmica la pasta no es imprimeix, per augmentar les densitats relatives es podria canviar la quantitat d'agent gelificant de manera que aquest contingui més aigua i menys Plurònic F-127 perquè així la pasta

pogués albergar més càrrega ceràmica i potser d'aquesta manera s'aconseguirien densitats més elevades.

D'altra banda, comparant els resultats de la

*Taula 6* i la *Taula 8* (Grup I i III respectivament), ja que ambdues estan calculant densitats relatives de mostres amb una combinació de 75% 3Y-TZP – P25/75 i 70% 12CE-TZP – P25/75, es pot observar que la diferència entre valors no és molt gran tot i que les mostres del Grup III presenten resultats inferiors. S'ha deduït que això es deu a que per mesurar la densitat de les mostres del Grup III, abans van passar pel procediment de polit i, tal com s'ha comentat abans, aquestes mostres durant aquest procediment van ser esquerdades, fet que pot haver influenciat en el valor de densitat mesurat de la mostres. Per tant, és important que la mesura de les densitats reals es dugui a terme abans del polit.

Cal recordar que Respecte la *Taula 8*, les mostres de la 1 a la 4 són aquelles que es van imprimir cinc dies abans de fer el pre-sinteritzat. Les mostres 5 i 6 són mostres impreses per capes el mateix dia del pre-sinteritzat. Les mostres de la 7 a la 10 són mostres impreses amb un sol codi el mateix dia del pre-sinteritzat. Finalment si només s'avaluen els resultats d'aquest grup, es pot concloure que el fet d'imprimir una mostra capa per capa o amb un únic codi, no altera significativament els resultats del test de densitat. D'altra banda, tampoc s'observen diferències entre els cubs que van reposar cinc dies abans de ser pre-sinteritzats i els pre-sinteritzats el mateix dia de la impressió. També es pot veure que no hi ha una relació directa entre el gruix de recobriment i la millora dels valors de densitat.

#### 4.4.2. Porositat

Per avaluar la porositat s'ha fet ús del programa *Image J* avaluant les imatges amb el microscopi a cinc augments per a així poder agafar més extensió de mostra i fer un anàlisi més real. S'han avaluat les mostres del Grup III ja que son les úniques que han passat pel procés de polit i, de cada mostra s'han tret dues imatges. S'ha intentat evitar l'aparició d'esquerdes en les imatges tot i que ha estat molt complicat, sobre tot en les últimes mostres ja que aquestes tenien un gran nombre d'elles. Tot i així, les esquerdes no deixen de ser defectes que afectaran a les mesures finals de les propietats mecàniques, per tant el valor que de porositat que s'obtingui es segueix considerant vàlid.

A la següent taula es poden observar els valors de porositat per cadascuna de les mostres i la mitjana dels dos valors.

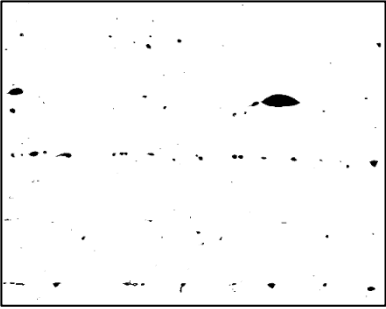
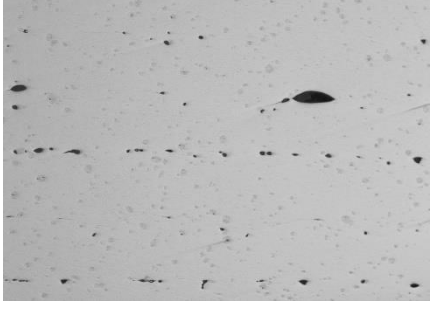
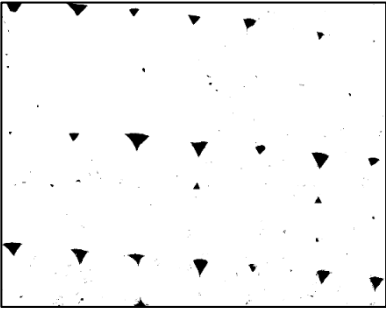
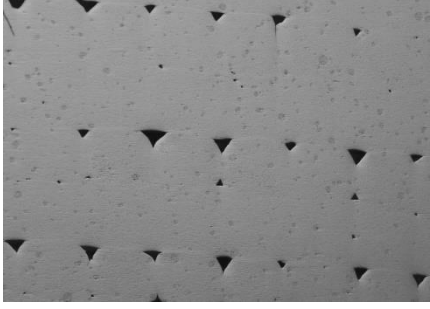
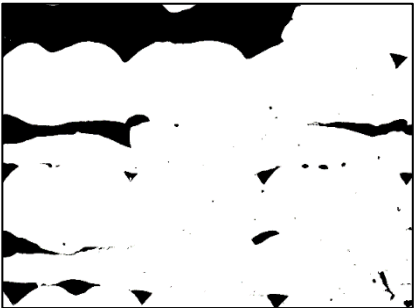
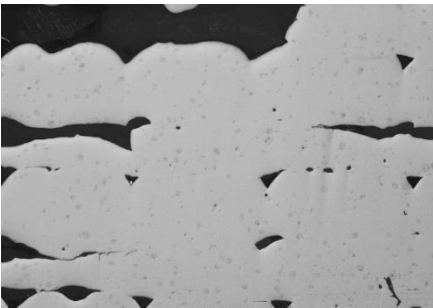
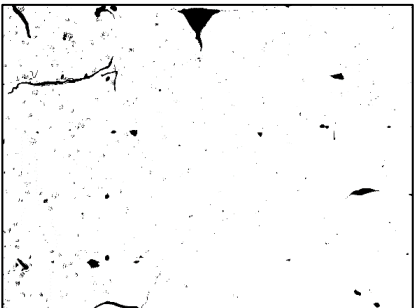
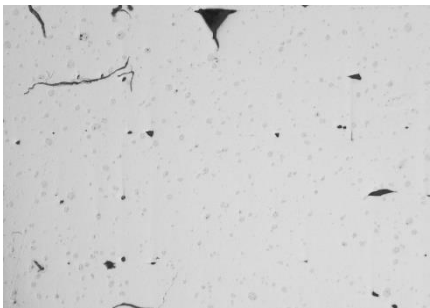


Taula 9. Valors de porositat per cadascuna de les mostres del Grup III.


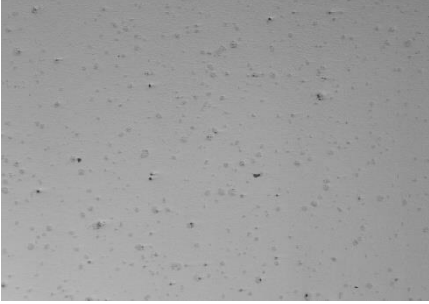
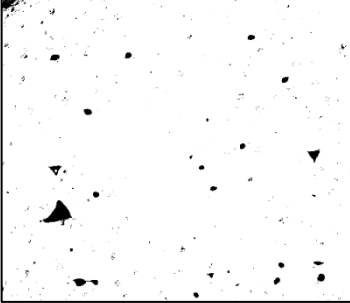

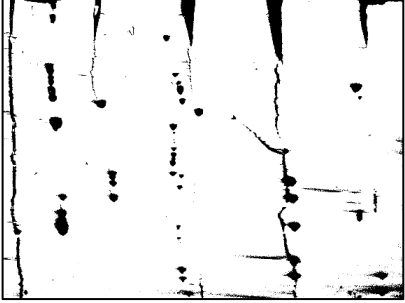
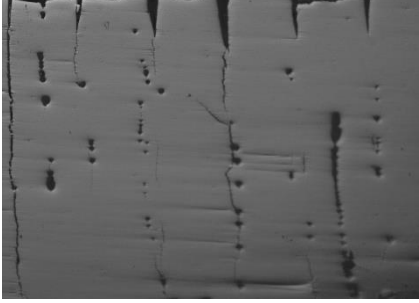
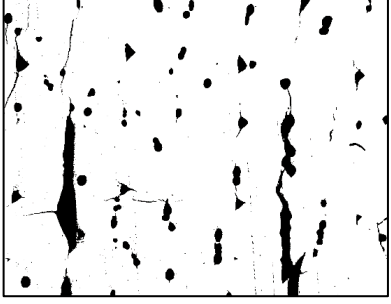
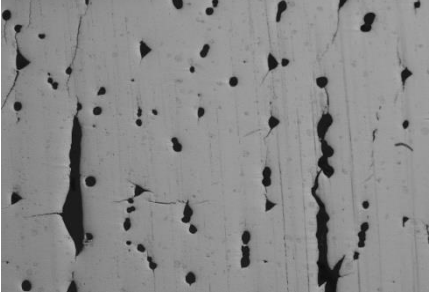
Mostra	Mètode obtenció	%Àrea 1	%Àrea 2	% Porositat
1	Pre-sinterització després de cinc dies de ser impreses.	0,883	0,362	$0,6 \pm 0,4$
2		1,48	1,434	$1,45 \pm 0,03$
3		22	14	$18,0 \pm 5,7$
4		1,945	2,1	$2,0 \pm 0,1$
5	Impressió per capes	2,675	1,017	$1,8 \pm 1,2$
6		3,648	2,607	$3,1 \pm 0,7$
7	Pre-sinterització el mateix dia de la impressió.	18,823	15,754	$17, \pm 2,2$
8		7,105	10,518	$8,8 \pm 2,4$
9		4,112	3,712	$3,9 \pm 0,3$
10		8,282	7,483	$7,8 \pm 0,6$
11		16,106	11,382	$13, \pm 3,3$
12		6,084	6,548	$6,3 \pm 0,3$
13		10,421	9,047	$9,73 \pm 0,97$

A continuació també es mostrarà la imatge del microscopi a partir de la qual, aplicant-li el mètode del valor llindar, s'han extret els valors de porositat. S'han escollit les imatges que corresponen als valors de %Àrea 1 en la Taula 9.

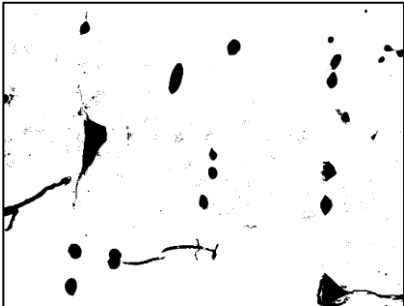
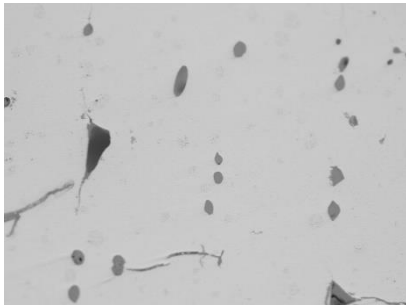
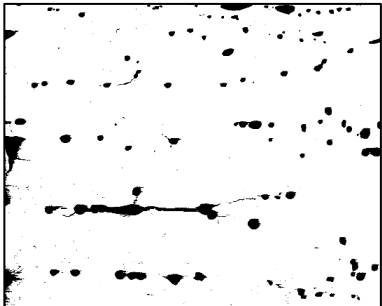
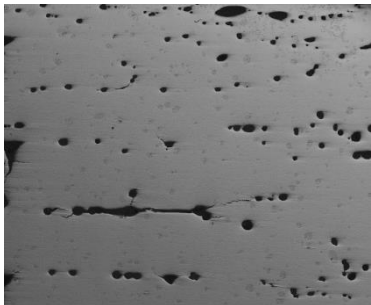
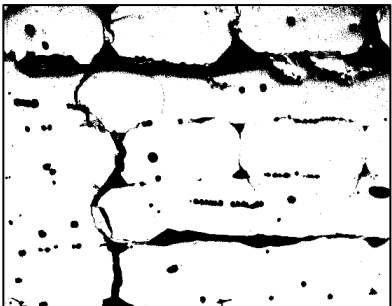
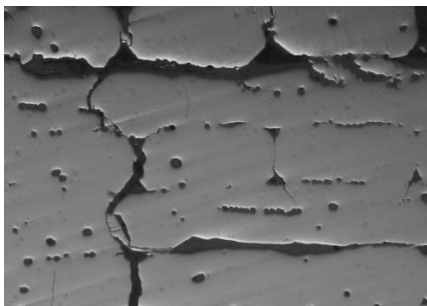
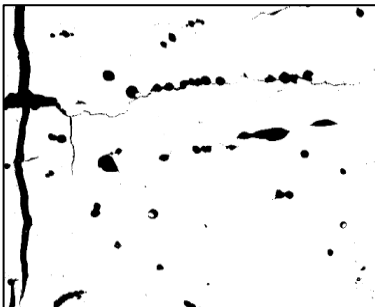
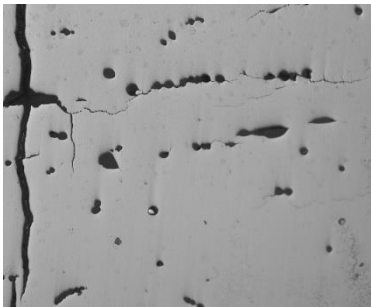
Taula 10. A l'esquerra, imatges processades amb el mètode del valor llindar, que es corresponen amb la imatge extreta del microscopi de la dreta.

1		
2		
3		
4		

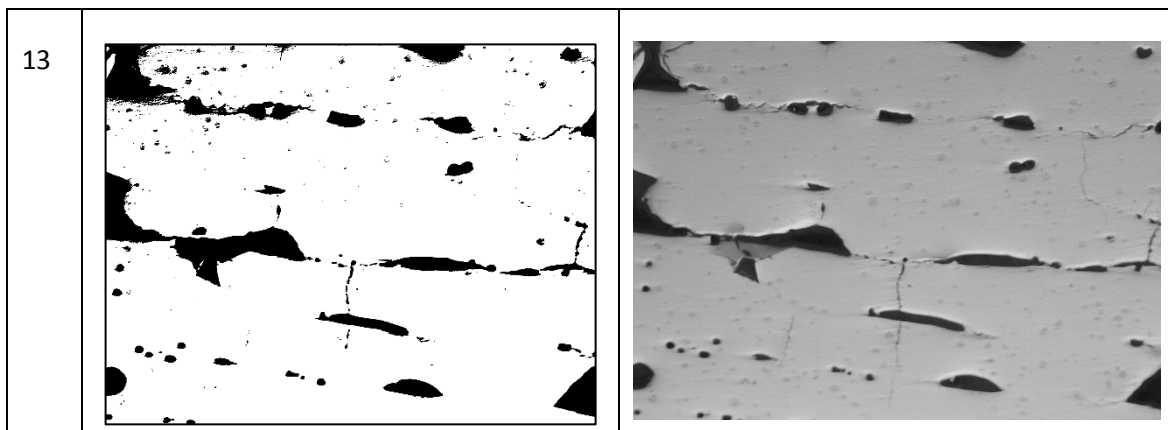
Taula 10. A l'esquerra, imatges processades amb el mètode del valor llindar, que es corresponen amb la imatge extreta del microscopi de la dreta. (Continuació)

5		
6		
7		
8		

Taula 10. A l'esquerra, imatges processades amb el mètode del valor llindar, que es corresponen amb la imatge extreta del microscopi de la dreta. (Continuació)

9		
10		
11		
12		

Taula 10. A l'esquerra, imatges processades amb el mètode del valor llindar, que es corresponen amb la imatge extreta del microscopi de la dreta. (Continuació)



Com és d'esperar, els valors de porositat són més elevats a les mostres amb més defectes visuals. Es pot observar que a les mostres de la set a la tretze, que són aquelles que no s'han pre-sinteritzat el mateix dia de ser impreses, hi ha més porus que en aquelles que han reposat cinc dies abans de ser pre-sinteritzades i, a més de tenir més porus, aquests són més grans.

També pot determinar, degut a la distribució dels defectes i la geometria d'aquests, que els porus de la mostra número dos són una clara representació d'una superfície amb defectes d'impressió. Gairebé totes les imatges presenten aquest tipus de porus i seqüències de porus, fet que demostra que el primer pas per a assolir mostres amb millors propietats és el de perfeccionar el procediment d'impressió. No obstant, cal mencionar que les mostres impreses per capes, és a dir les mostres 5 i 6, tot i presentar porositats similars a les mostres 1-4 mostren aparentment menys defectes d'impressió. Fet que porta a pensar que, tot i no relacionar-se la densitat amb la impressió per capes, si que podria comportar una menor creació de defectes d'impressió. Tot i així, caldria realitzar més mostres per confirmar-ho.

## 4.5. Propietats mecàniques

### 4.5.1. Duresa

Per calcular la duresa de les mostres impreses del Grup III, s'han realitzat tres indentacions per mostra i s'ha calculat la mitjana d'aquestes. Cal mencionar que els espais en blanc corresponen a indentacions que no s'han pogut fer degut a que la mostra presentava un elevat nivell de defectes que impediien trobar una superfície adequada per a fer-hi la indentació. D'altres es deuen a la consideració del resultat com a no vàlid degut a que s'ha considerat que la empremta tenia una geometria no vàlida.

Taula 11. Taula de dureses obtingudes de l'assaig Vickers (HV10).

Mostra	Assaig 1	Assaig 2	Assaig 3	Duresa (HV10)	Duresa (Gpa)
1	1201	1218	1209	1209 ± 9	11,9 ± 0,1
2	1128	1112	1068	1103 ± 31	10,8 ± 0,3
3	1168	1209	1227	1201 ± 30	11,8 ± 0,3
4	1236	1272	1227	1245 ± 24	12,2 ± 0,2
5	1159	1176	1254	1196 ± 51	11,7 ± 0,5
6	1151	1176	1176	1168 ± 14	11,5 ± 0,1
7	1143	975	-	1059 ± 119	11 ± 1
8	1143	-	-	1143 ± 0	11 ± 0
9	872	-	-	872 ± 0	8 ± 0
10	1105	1168	-	1137 ± 45	11,1 ± 0,4
11	-	921	-	921 ± 0	9 ± 0
12	600	798	-	699 ± 140	6,9 ± 1,4
13	-	-	-	-	-

Si es comparen els valors obtinguts amb el valor teòric que proposa el fabricant per a la zircònia 3Y-TZP, es pot observar que els valors de les mostres 1-4 són molt propers a aquest valor teòric. D'altra banda també es corrobora que els valors de duresa més baixos corresponen a mostres amb porositat elevada, no obstant, la relació no es mostra directament proporcional ja que les mostres tres i set presenten un valor de porositat molt elevat (per sobre del quinze per cent) i tot i així els seus valors de duresa segueixen sent bons. Aquest fet porta a pensar que la duresa no només depèn del percentatge de porositat si no també de la distribució, geometria i mida dels defectes de la mostra. Cal dir, que valor de la duresa es pot veure afectat per diversos factors que són difícils de controlar a l'hora de realitzar l'assaig, com per exemple, la existència de porus o impureses sota la superfície especular.

D'altra banda s'ha trobat que la duresa la 3Y-TZP, en mostres obtingudes pel mètode tradicional de metal·lúrgia de pols o també conegut per les seves sigles en anglès (CIP) varia dels 1459,9 als 1494,7 HV, en funció de la pressió de compactació amb la que s'ha treballat [25]. Tots els valors obtinguts amb el mètode de la impressió 3D han donat per sota del valor mínim. Es sospita que això pot ser degut a que no s'ha pogut aconseguir que la superfície on s'han fet les indentacions sigui totalment plana i paral·lela fent que aquest resultats presentin un cert error.

#### 4.5.2. Tenacitat de fractura

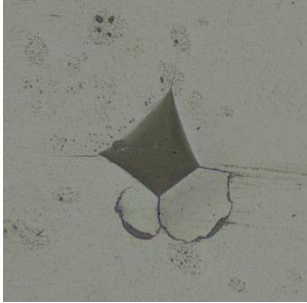
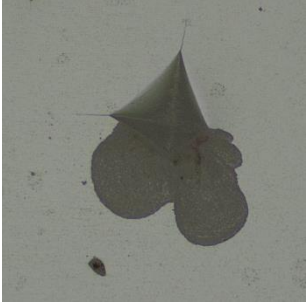
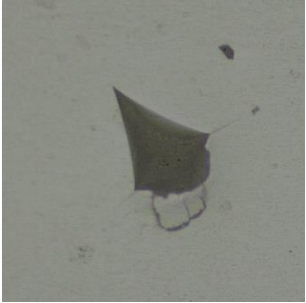
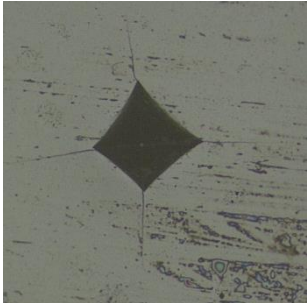
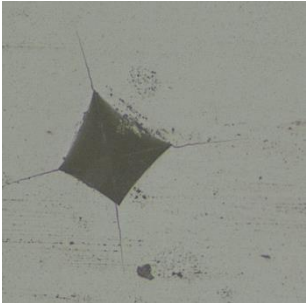
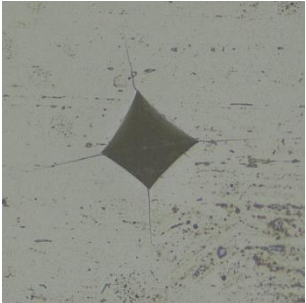
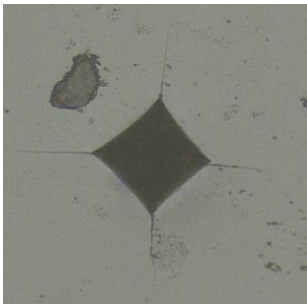

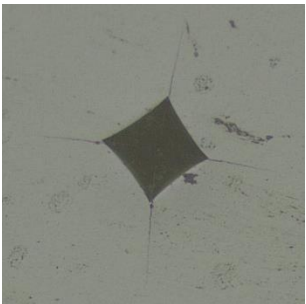
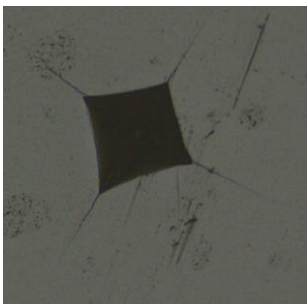
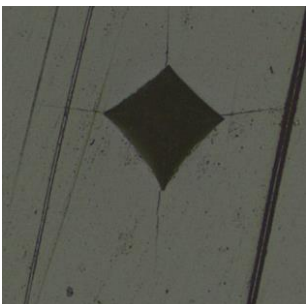
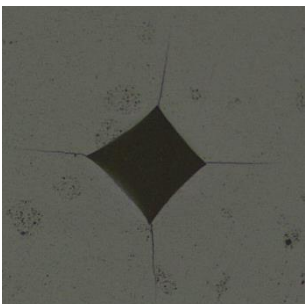
A aquelles indentacions fetes amb el duròmetre que els han aparegut esquerdes als vèrtexs, se'ls ha pogut calcular el valor de la tenacitat de fractura a partir de la mesura d'aquestes esquerdes mitjançant el software *Image J*. La taula 12 mostra un resum dels valors obtinguts de la tenacitat de fractura calculats amb l'Eq.3.6.2. Per a veure les mesures de les diagonals utilitzades per calcular aquests valors cal anar a l'Annex C. Càlcul de la tenacitat de fractura de les mostres del Grup III..

Taula 12..Tenacitat de fractura per cada indentació realitzada.

Mostra	Indentació	$K_{ic}$ (MPa·m <sup>0,5</sup> )	Mitjana $K_{ic}$ (MPa·m <sup>0,5</sup> )
2	1	9,18	7,6 ± 1,9
	2	8,25	
	3	5,47	
3	1	4,85	4,80 ± 0,05
	2	4,79	
	3	4,75	
4	1	4,58	4,4 ± 0,2
	2	4,60	
	3	4,22	
5	1	4,79	4,9 ± 0,2
	2	4,83	
	3	5,25	
6	1	4,85	5,2 ± 0,3
	2	5,42	
	3	5,44	
7	1	4,35	4,3 ± 0,0
	2	-	
	3	-	
8	1	3,70	3,7 ± 0,0
9	1	4,57	5,0 ± 0,7
	2	5,61	
10	1	5,87	4 ± 1
	2	4,22	
	3	3,88	
11	1	5,47	5,1 ± 2,3
	2	4,72	

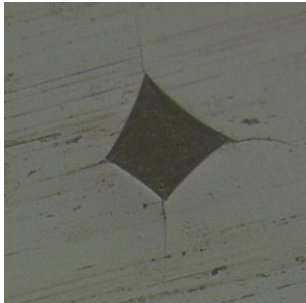

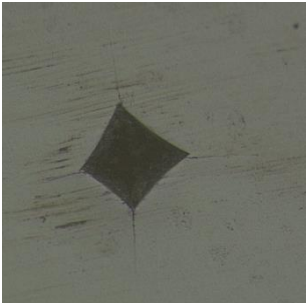
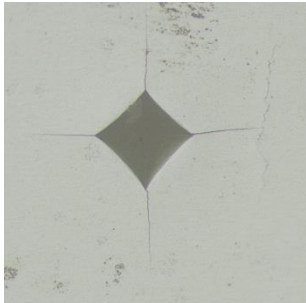
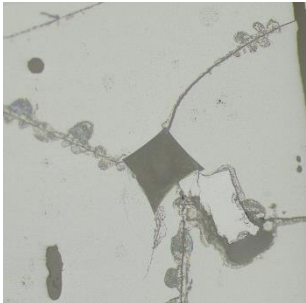
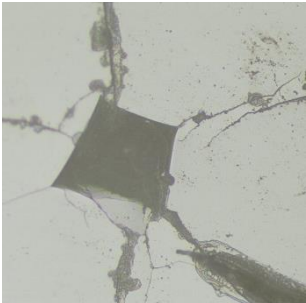
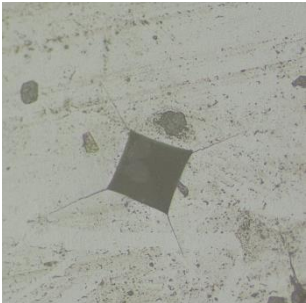
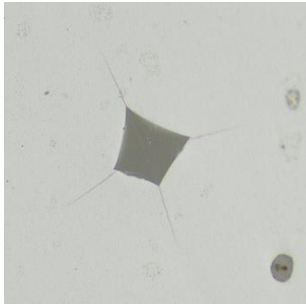
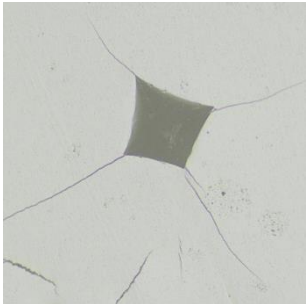
Les mostres que no apareixen a la Taula 12 son les que no han format esquerdes als vèrtexs de les indentacions. Les imatges que es mostren a continuació, pertanyen a les empremtes dels assajos Vickers que han permès el càlcul de la tenacitat de fractura.

Taula 13. Imatges de les empremtes deixades per l'indentador Vickers al aplicar una càrrega de 10kgf i han servit per calcular la duresa i la tenacitat de fractura de les mostres.

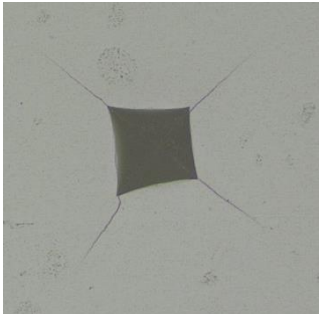
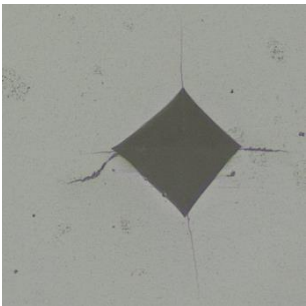
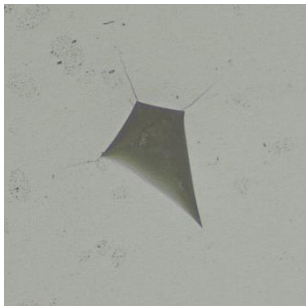
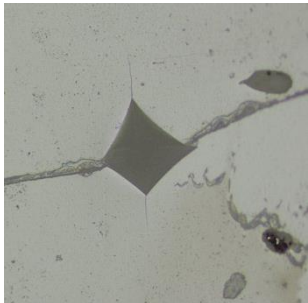
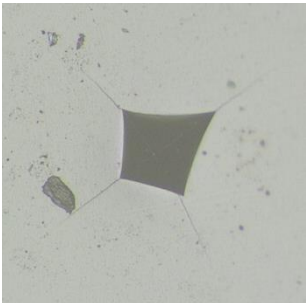
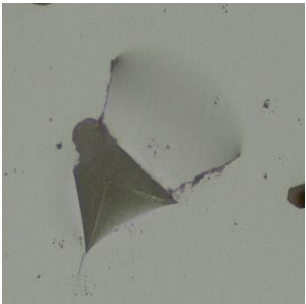
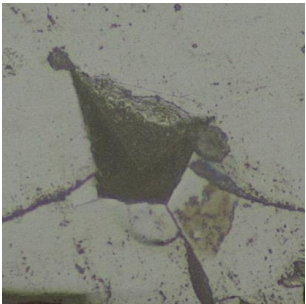
Mostra	Assaig 1	Assaig 2	Assaig 3
2			
3			
4			
5			



Taula 103. Imatges de les empremtes deixades per l'indentador Vickers al aplicar una càrrega de 10kgf i han servit per calcular la duresa i la tenacitat de fractura de les mostres. (Continuació)

6			
7			
8			
9			-

*Taula 11. Imatges de les empremtes deixades per l'indentador Vickers al aplicar una càrrega de 10kgf i han servit per calcular la duresa i la tenacitat de fractura de les mostres. (Continuació)*

10			
11			
12			
13			

Segons els resultats de l'estudi "*Effect of grain size on mechanical properties of 3Y-TZP ceramics*" [30], per a una temperatura de sinterització entre 1400°C i 1500°C la tenacitat de fractura mitjana està entre 5,17 i 5,24 MPa·m<sup>0,5</sup>. En el cas de les mostres del Grup III, el valor mig obtingut de totes elles és de 5,2±1,8 MPa·m<sup>0,5</sup> comparant aquest valor amb el de l'estudi es pot considerar que aquest és un resultat satisfactori.

D'altra banda s'ha trobat que la tenacitat de fractura de la 3Y-TZP, en mostres obtingudes pel mètode tradicional de metal·lúrgia de pols o també conegut per les seves sigles en anglès (CIP) varia dels 3,7 a 4,4 MPa·m<sup>0,5</sup> en funció de la pressió de compactació amb la que s'ha treballat [31]. Dels resultats obtinguts en aquest projecte, no n'hi ha cap que estigui per sota del valor mínim teòric i per tant es consideren resultats molt favorables.

Es pot observar que els assajos que presenten valors llunyans al valor mig han deixat una empremta irregular deguda probablement a la proximitat d'algun porus. D'altra banda, tant els assajos dos i tres de la mostra set com els assajos de les mostres dotze i tretze s'han considerat nuls degut a la empremta que han deixat i per tant no se n'ha calculat la tenacitat de fractura.

## 5. Anàlisi de l'impacte ambiental

S'entén com a anàlisi de l'impacte ambiental al procediment tècnic que s'utilitza per identificar, prevenir i minimitzar els impactes ambientals que produirà un projecte en el seu entorn [32], així doncs per a realitzar l'anàlisi de l'impacte ambiental que ha generat la realització d'aquest projecte s'han agrupat els impactes en dos grans grups:

1. Materials – Tots els materials que s'han utilitzat per a la realització d'aquest projecte, són innocus pel medi ambient si es reciclen adequadament. Es per això que les pastes ceràmiques, un cop finalitzat el seu ús, s'abocaran a un contenidor de residus especial que posteriorment serà tractat o reciclat. La resta de materials utilitzats com el paper d'assecar, els guants, els recipients...s'han reciclat de manera usual.
2. Consum – Quan es parla de consum fa referència a tota activitat que requereixi de l'ús d'aigua, electricitat o gas. En aquest aspecte, totes les activitats realitzades per al desenvolupament d'aquest projecte han consumit aigua i/o energia. De totes elles, la que genera una despesa energètica més elevada és el forn de sinterització *Nabertherm* degut a l'alt requeriment de temperatura al que ha de treballar i les hores de treball. Per a intentar minimitzar l'impacte ambiental d'aquest, s'ha procurat realitzar els sinteritzats amb la major quantitat de mostres possibles per evitar-ne l'ús innecessari.

El segon equip que més consum ha realitzat ha estat la polidora *Struers LaboPol-5* ja que aquesta, a part de realitzar consum energètic requereix de l'ús d'aigua corrent per al polit de les mostres. Les hores de treball aproximades amb aquesta es poden quantificar com a temps que es triga en polir una mostra, que és d'una hora i mitja mínim per cadascuna. Així doncs tenint en compte que s'han polit 15 mostres, es poden arrodonir les hores de treball a un dia sencer. Per a poder imaginar quin nivell de consum produeix, segons les instruccions del fabricant [33] aquesta polidora té un consum de potència de 0,32kW mentre que el consum d'una rentadora convencional es d'entre 1,5 i 2,2 kW. D'altra banda, el consum energètic de la resta d'equips utilitzat ha estat puntual. Per tant, tot i que no s'ha de menysprear el consum energètic de cap dels equips, no es considera que cap d'aquests generi un impacte mediambiental de risc durant el desenvolupament del projecte.

Així doncs, es pot concloure que les activitats realitzades durant la duració del projecte són activitats que generen impacte mediambiental indirecte en el sentit que no afecten directament al medi si es realitzen de manera adequada. Per tant, no es considerarà el desenvolupament d'aquest projecte un risc per al medi ambient.



## 6. Conclusions

El potencial de la impressió 3D és enorme en tots els àmbits tot i que és possible que encara hagin de passar uns quants anys fins que es valori la importància real de la impressió 3D. Per això és important seguir investigant en totes les variants d'aquest àmbit, tant en la creació de noves tècniques com en el perfeccionament d'aquestes.

En general del procés d'impressió per deposició de material i en concret, de la impressió 3D de materials ceràmics per extrusió, es pot concloure que és un procediment molt imperfecte i poc reproduïble ja que molt sovint les puntes extrusores s'obstrueixen i deixen d'extrudir material, fet que provoca irregularitats durant la impressió i per tant la mostra s'hagi de descartar.

En quant al projecte desenvolupat, aquesta tecnologia ha permès la fabricació de mostres cúbiques que posteriorment s'han analitzat per poder comparar els resultats amb els obtinguts a través del mètode tradicional de compressió isostàtica en fred (CIP).

A partir de les mostres impreses dels Grups I i II (Apartat 4) es pot concloure el següent de les mostres ceràmiques preparades amb 12Ce-TZP.

- Les pastes preparades amb P25/75 de 12Ce-TZP, a partir del 75% de càrrega ceràmica no són aptes per a la impressió ja que la pasta és massa sòlida.
- Si les mostres impreses amb 12Ce-TZP es deshidraten massa ràpid provoca l'aparició d'esquerdes superficials que es poden veure a simple vista. És necessari controlar la humitat de l'ambient per a evitar aquest succés.
- Per el mateix motiu, cal esperar a que les mostres hagin perdut humitat abans de ser sinteritzades ja que si no, aquestes surten del forn amb esquerdes. Es recomana esperar un mínim de cinc dies i fer-ho en un ambient d'humitat controlada.
- Les mostres de 3Y-TZP presenten diferents velocitats de pèrdua d'humitat respecte les de 12Ce-TZP i per tant tenen diferents graus de velocitat de contracció. Aquest fet provoca que quan s'imprimeix un cub format pels dos materials, la ràpida velocitat de contracció de la zircònia 3Y-TZP accelera el procés d'assecat de la zircònia 12Ce-TZP i per tant aquesta presentarà esquerdes.

En quant a les mostres del Grup III després dels assajos realitzats, les hores d'investigació i el posterior anàlisi dels resultats es treuen les següents conclusions:

- La única diferència que s'ha observat en quant a la impressió per capes i la impressió dels cubs fets d'una sola vegada és visual. És a dir, les mostres impreses per capes presenten més irregularitats en quant a la geometria.
- El gruix de capa quan es fa un recobriment de deposició per sucata és directament proporcional al temps d'immersió i a la viscositat de la solució on es submergeix el material.
- La velocitat de pèrdua d'humitat afecta en la porositat i final del material. Les mostres que s'han deixat reposar cinc dies abans de fer-los el sinteritzat mostren, fora dels defectes d'impressió una compactació més gran i per tant una porositat més baixa així com uns porus més petits.
- És possible imprimir materials que presentin valors de duresa i tenacitat

Com a conclusió en termes generals del treball, cal dir que la d'obtenció de mostres a través de la impressió 3D és un procés tediós que requereix de moltes hores de treball experimental i per molt que es segueixi sempre el mateix procediment no sempre s'obtenen els mateixos resultats degut a que hi ha molts factors que influeixen en la obtenció d'aquesta mostra.





## 7. Anàlisi econòmic

COST ASSOCIAT ALS MATERIALS				
Activitat	Producte	Quantitat	Preu/Unitat	Cost Total
Preparació pastes ceràmiques	3Y-TZP	0,4 kg	120€/kg	48 €
	CEZ-12-1	0,6 kg	100 €/kg	60 €
	Plurònic F-127	0,2 kg	240€/kg	48 €
	Aigua destil·lada	0,5 kg	1€/Litre	1 €
Impressió 3D	Xeringa 3cc + Pistó	25	1,8€/unitat	45 €
	Embocadura	25	0,8€/unitat	20 €
Polit	Pany de polir P80	6	0,8€/unitat	5 €
	Pany de polir P280/320	2	1,4€/unitat	3 €
	Pany de polir P360/600	2	1,4€/unitat	3 €
	Pany de polir P600/1200	2	1,4€/unitat	3 €
	Pany de polir P1000/2500	2	2€/unitat	4 €
	Pany de polir MD Dac	2	53€/unitat	106 €
	Pany de polir MD Nap	1	55€/unitat	55 €
	Suspensió diamant 3µm	100 ml	80€/L	8 €
	Suspensió diamant 6µm	100 ml	90€/L	9 €
	Suspensió Sílice - OP	100 ml	180€/L	18 €
	Aigua destil·lada	2 L	1€/Litre	2 €
	Acetona	500 ml	8€/Litre	4 €
SUBTOTAL				441 €

COST ASSOCIAT AL EQUIP				
Activitat	Producte	Hores dús	€/hora	Cost Total
Preparació de mostres	Balança	5	15	75,00 €
	Speed Mixer	5	15	75,00 €
Impressió 3D	Impressora BCN3D+ Dual Paste	40	30	1.200,00 €
Sinteritzat	Forn Nabertherm	126	45	5.670,00 €
Polit	Polidora LaboPol-5	22	50	1.100,00 €
Càlcul de densitats	Balança	1	15	15,00 €
Càlcul de Porositat	Microscopi òptic Olympus	5	20	100,00 €
Càlcul de duresa	Duròmetre	4	45	180,00 €
SUBTOTAL				8.415,00 €

COST ASSOCIAT A L'ENGINYERIA			
Activitat	Hores	€/hora	Cost Total
Preparació de mostres	180	15	2.700,00 €
Caracterització de les mostres	120	15	1.800,00 €
Anàlisi de resultats	60	15	900,00 €
Desenvolupament de la memòria	60	15	900,00 €
SUBTOTAL			6.300,00 €

COST ASSOCIAT A L'ENGINYERIA DE SUPORT			
Activitat	Hores	€/hora	Cost Total
Tècnic de laboratori	20	40	800,00 €
Directora de TFG	30	50	1.500,00 €
Co-Director de TFG	30	50	1.500,00 €
SUBTOTAL			3.800,00 €

COST TOTAL DEL PROJECTE	
COST ASSOCIAT ALS MATERIALS	440,70 €
COST ASSOCIAT AL EQUIP	8.415,00 €
COST ASSOCIAT A L'ENGINYERIA	6.300,00 €
COST ASSOCIAT A L'ENGINYERIA DE SUPORT	3.800,00 €
<b>TOTAL</b>	<b>18.515,00 €</b>
<b>IVA (21%)</b>	<b>3.888,15 €</b>
<b>TOTAL + IVA</b>	<b>22.403,15 €</b>



## Bibliografia

- [1] Evans A.G., "Perspective on the development of high-toughness ceramics", *Journal of the American Ceramic Society* 73 [2], 187-206, 1990.
- [2] Paolo Francesco Manicone, Pierfrancesco Rossi Iommetti, Luca Raffaelli, "An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical Applications", *Catholic University of Sacred Heart, Institute of Clinical Dentistry*
- [3] Koutayas, S.O.; Vagkopoulou, T.; Pelekanos, S.; Koidis, P. & Strub, J.R., "Zirconia in Dentistry: Part 2. Evidence-based clinical breakthrough". *Eur J Esthet Dent*, Vol. 4, 2009, pàgina 348-380.
- [4] Koutayas, S.O.; Vagkopoulou, T.; Pelekanos, S.; Koidis, P. & Strub, J.R. (2009). *Zirconia in Dentistry: Part 2. Evidence-based clinical breakthrough*. *Eur J Esthet Dent*, Vol. 4, No. 4, (Winter, 2009) pp. 348-380, ISSN 1862-0612.
- [5] Vagkopoulou, T.; Koutayas, S.O.; Koidis, P. & Strub, J.R. (2009). *Zirconia in Dentistry: Part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramic*. *Eur J Esthet Dent*, Vol. 4, No. 2, (Summer, 2009) pp. 130-151, ISSN 1862-0612
- [6] Bassu, B; VLEUGELS, J., VAN DER BIEST, O., "Toughness tailoring of yttria-doped zirconia ceramics" *International Material Review*. 2005; pàgines 235-260.
- [7] Hannink, R.H.J.; Kelly, P.M.; Muddle, B.C. (2000). *Transformation toughening in zirconia – containing ceramics*. *J Am Ceram Soc*, Vol. 83, No 3, (Mar, 2000) pp. 461-487, ISSN 1551-2916.
- [8] Jose Alejandro Muñoz-Tabares, "Una visión general de los cerámicos de base zircona", *Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México*.
- [9] Ian Birkby, "Fabrication and Wear of Yttria Tetragonal Polycrystals", *University of Leeds Ph.D. Thesis*, 1994
- [10] Oliver Roberts, Alexander J. G. Lunt, Siqi Ying, Tan Sui, Nikolaos Baimpas, Igor P. Dolbnya, Maria pArkers, Daniele Dini, Sergei M. Kreynin, Tee Khin Neo, Alecander M. Korsunsky. *A study of phase Transformation at the Surface os a Zirconia cermic*. *Proceedins of the Worls Congress on Engineering*, 2014.

- [11] Gahlert, M.; Gudehus, T.; Eichhorn, S.; Steinhauser, E.; Kniha, H.; Erhardt, W. (2007). Biomechanical and histomorphometric comparison between zirconia implants with varying surface texture and a titanium implant in the maxilla of miniature pigs
- [12] Vagkopoulou, T.; Koutayas, S.O.; Koidis, P. & Strub, J.R. (2009). Zirconia in Dentistry: Part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramic. Eur J Esthet Dent, Vol. 4, No. 2, pàgines. 130-151, ISSN 1862-0612
- [13] Rahaman, M.N. (1995). Ceramic Processing and Sintering (2ed), Ed M. Becker.
- [14] A. Madfa, F. Al-Sanabani, H. Al-Qudami, S. Al-Sanabani, G. Amran. Use of Zirconia in Dentistry: An Overview. The Open Biomaterials Journal vol. 5 (2014).
- [15] Galindo, C; "3D así se imprimí el mundo", El País Semanal, Enero 2018.
- [16] <https://www.iceodental.com/es/tratamientos-dentales/solucion-hipersensibilidad-implantes-metalicos-zirconio>
- [17] Silicon "Impresión 3D: llega el futuro de los sistemas de producción", Mayo de 2018
- [18] R.Van Noort, *"The future of dental devices is digital"*, 2012
- [19] Dulus Owen, James Hickey, Alexander Cusson, Oyedotun Isaac Ayeni, Jeremiah Rhoades<sup>1</sup>, Yifan Deng<sup>2</sup>, ·Yi Zhang, Linmin Wu, Hye-Yeong Park, Nishant Hawaldar, Piyush Pai Raikar, Yeon-Gil Jung<sup>3</sup>, Jing Zhang, "3D printing of ceramic components using a customized 3D ceramic Printer", University Indianapolis, The Pennsylvania State University, Changwon National University, Gener 2018.
- [20] Reham B. Osman, Albert J. van der Veen, Dennis Huiberts, Daniel Wismeijer, Nawal Alharb, "3D-printing zirconia implants; a dream or a reality? An in-vitro study evaluating the dimensional accuracy, surface topography and mechanical properties of the printed zirconia implant and discs"
- [21] E. Özkol, J. Ebert, K. Uibel, A.M. Wätjen, R. Telle, "Development of high solid content aqueous 3Y-TZP suspensions for direct inkjet printing using a thermal inkjet Printer", Aachen University, Germany, Juny 2008.
- [22] E. Özkol, J. Ebert, K. Uibel, A.M. Wätjen, R. Telle, "Mechanical characterisation of miniaturised direct inkjet printed 3Y-TZP specimens for microelectronic Applications", Aachen University, Germany, Agost 2010.
- [23] E. Özkol, J. Ebert, K. Uibel, A.M. Wätjen, R. Telle, "Potentials of the "Direct inkjet printing" method for manufacturing 3Y-TZP based dental restorations", Aachen University, Germany, Març 2012.

- [24] <https://www.tosoh.com/our-products/advanced-materials/zirconia-powders>
- [25] Lange F.F. Transformation toughening Part 2: Contribution to fracture toughness. Journal of Materials Science 17, 235-239, 1982
- [26] Piconi C., Maccauro G. "Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomaterials 20, 1999."
- [27] P1503023 – UPC – BCN3D+ Dual Paste, Guía del usuario, V1.0. Fundació CIM, Barcelona TECH, UPC (2015).
- [28] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/p2443?lang=es&region=ES>
- [29] UNE-EN ISO 6507-1:2006 Materiales metálicos. Ensayo de dureza Vickers. Parte 1: Método de ensayo. AENOR. Noviembre 2006
- [30] Jamie J. Kruzic\* and Robert O. Ritchie. "Determining the Toughness of Ceramics from Vickers Indentations Using the Crack-Opening Displacements: An Experimental Study", University of California.
- [31] Melis Kaplan, Abdullah Öztürk, Jongee Park, "Production and Characterization of Yttria Stabilized Zirconia Ceramic Blocks for Dental Applications", Middle East Technical University, <sup>2</sup>Atılım University – Türkiye, 2016.
- [32] <http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/evaluacion-ambiental/>
- [33] Struers, "Instruction Manual LaboPol 1,2,3,4,5 and 6", September 2013.

## Annex A. Fitxa tècnica del CEZ-12-1



**DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO CO., LTD.**  
4-4-7, IMABASHI CHUO-KU, OSAKA, 541-0042, JAPAN  
TEL. (06)6231-3835 FAX. (06)6231-2922

To whom it may concern :

13-Feb-13

### Certificate of analysis

1. Name of the product : CEZ-12SD (CEZ-12-2)  
2. Lot No. : L2392  
3. Quantity : 1.0 KG

Item	Unit	Analysis Result
L.O.I (H <sub>2</sub> O CONTAINING)	%	4.93
H <sub>2</sub> O	%	0.22
ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	%	84.00
CeO <sub>2</sub>	%	16.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0.32
GREEN DENSITY (1.0t/cm <sup>2</sup> )	g/cm <sup>3</sup>	3.01
SINTERED DENSITY (1.0t/cm <sup>2</sup> 1450°C X 2Hrs)	g/cm <sup>3</sup>	6.25
LINEAR SHRINKAGE (1.0t/cm <sup>2</sup> 1450°C X 2Hrs)	%	76.37

DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO CO.,LTD.

M. Terada



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
BARCELONATECH  
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

## Annex B. Càlcul de les densitats teòriques i relatives de les mostres del Grup III.

		Volum 1 (3Y-TZP)				Volum 2 (CEZ-12-1)						V2	Vtotal	% 3Y	%12 Ce	p teòrica	p relativa
Mostra	Densitat real	a (mm)	b (mm)	c (mm)	V1	t (μm)	t (mm)	a' (mm)	b' (mm)	c' (mm)	d' (mm)						
1	5,6	7,3	5,2	5,9	222,8	51,8	0,1	5,9	7,1	5,2	5,8	7,5	230,2	1,0	0,03	6,06	91,7
2	5,5	7,2	5,3	5,6	211,3	49,2	0,05	5,6	7,4	5,5	5,3	7,0	218,2	1,0	0,03	6,06	90,4
3	5,4	7,1	5,5	6,1	242,04	41,2	0,04	6,1	6,8	5,7	6,2	6,3	248,4	1,0	0,03	6,06	89,4
4	5,4	7,3	5,8	6,3	267,1	57,6	0,1	6,3	7,3	5,8	6,3	9,4	276,5	1,0	0,03	6,06	89,2
5	5,4	8,4	7,02	6,6	386,2	45,4	0,05	6,6	7,1	6,6	8,00	9,0	395,2	1,0	0,02	6,05	89,6
6	5,6	8,02	7,00	5,8	324,5	56,2	0,1	5,8	7,9	7,2	5,9	9,9	334,4	1,0	0,03	6,06	91,7
7	5,4	7,0	6,8	6,3	296,4	183,3	0,2	6,3	7,8	7,9	5,9	35,1	331,5	0,9	0,1	6,07	89,6
8	5,5	7,1	6,9	6,3	310,9	225,2	0,2	6,3	7,9	7,8	6,3	44,0	355,0	0,9	0,1	6,07	90,2
9	5,4	7,2	6,9	5,9	294,6	51,8	0,1	5,9	7,5	7,1	6,1	9,0	303,6	1,0	0,03	6,06	89,0
10	5,2	7,8	7,2	6,2	346,5	63,2	0,1	6,1	7,7	7,1	6,2	11,6	358,1	1,0	0,03	6,06	85,1
11	5,6	7,7	7,01	6,3	341,04	99,3	0,1	6,2	7,5	7,2	6,6	18,7	359,7	0,9	0,1	6,06	92,9
12	5,4	8,2	6,5	6,4	342,4	324,8	0,3	5,7	7,6	7,5	6,03	57,4	399,8	0,9	0,1	6,08	88,3
13	5,5	7,4	6,8	6,2	314,1	317,3	0,3	6,0	7,6	6,95	6,5	57,6	371,7	0,8	0,2	6,08	91,0



## Annex C. Càlcul de la tenacitat de fractura de les mostres del Grup III.

Mostra	Identació	L1	L2	2a	2c	c (μm)	c (m)	K <sub>ic</sub> (Mpa·m <sup>0,5</sup> )
2	1	35,1	22,3	108,1	165,5	82,8	0,0001	9,2
	2	40,2	14,02	123,6	177,8	88,9	0,0001	8,2
	3	56,9	55,8	121,1	233,8	116,9	0,0001	5,5
3	1	75,2	72,5	118,6	266,2	133,1	0,0001	4,3
	2	60,8	63,5	122,0	246,3	123,2	0,0001	4,8
	3	67,0	58,9	122,3	248,2	124,1	0,0001	4,8
	4	61,6	68,4	119,8	249,8	124,9	0,0001	4,7
	5	49,8	59,1	96,1	204,96	102,5	0,0001	6,4
4	1	63,2	65,0	124,4	252,7	126,3	0,0001	4,6
	2	71,7	61,3	119,1	252,1	126,1	0,0001	4,6
	3	74,1	73,1	119,6	266,8	133,4	0,0001	4,2
	4	73,4	73,3	117,3	263,9	132,0	0,0001	4,3
5	1	63,6	61,7	123,2	248,5	124,3	0,0001	4,8
	2	58,8	64,6	124,1	247,4	123,7	0,0001	4,8
	3	63,4	49,3	121,2	233,8	116,9	0,0001	5,3
	4	61,6	61,6	122,6	245,8	122,9	0,0001	4,9
	5	56,4	59,4	117,96	233,8	116,9	0,0001	5,3
6	1	65,0	64,3	119,3	248,6	124,3	0,0001	4,8
	2	66,2	42,2	122,2	230,7	115,3	0,0001	5,4
	3	53,8	55,3	121,1	230,2	115,1	0,0001	5,4
7	1	77,3	74,6	124,2	276,1	138,1	0,0001	4,3
	2	-	-	-	-	-	-	-
8	1	87,8	74,6	137,3	299,7	149,9	0,0001	3,7
9	1	79,4	81,5	124,2	285,1	142,5	0,0001	4,6
	2	83,6	36,8	128,2	248,5	124,3	0,0001	5,6
10	1	44,6	58,6	117,5	220,8	110,4	0,0001	5,9
	2	62,00	69,4	143,6	275,1	137,5	0,0001	4,2
	3	85,3	79,7	126,03	290,99	145,5	0,0001	3,9
	4	82,5	95,3	123,4	301,3	150,6	0,0002	3,7
11	1	66,4	42,5	139,2	248,1	124,1	0,0001	5,5
	2	78,4	67,3	128,1	273,8	136,9	0,0001	4,7
12	1	-	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-
13	1	-	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-

